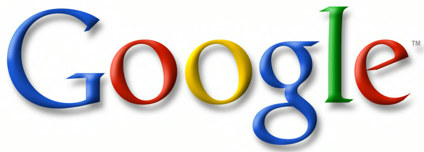




ANLEITUNG

ZUM

EXPERIMENTIREN

BEI

VORLESUNGEN

ÜBER

ANORGANISCHE CHEMIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUM

EXPERIMENTIREN

BEI

VORLESUNGEN

ÜBER

ANORGANISCHE CHEMIE.

ZUM GEBRAUCH

AN

UNIVERSITÄTEN UND TECHNISCHEN HOCHSCHULEN,

SOWIE BEIM

UNTERRICHT AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN.

VON

DR. KARL HEUMANN,

Privatdocent und Assistent der Chemie am Polytechnicum zu Darmstadt.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1876.



VORREDE.

Vorträge, welche junge Leute in das Studium der Chemie einführen sollen, müssen, wie allgemein anerkannt, vielfach den Charakter des Anschauungsunterrichts besitzen, denn der beredteste Mund vermag nicht so deutlich zu beschreiben, die Vorstellung des Zuhörers so richtig zu leiten, wie die unmittelbare Wahrnehmung des erwähnten Gegenstandes oder die persönliche Beobachtung einer besprochenen Erscheinung.

Die Unterstützung der Vorträge durch Versuche ist daher zu immer mehr erkannter Nothwendigkeit geworden, und in Folge dessen entstand eine besondere Classe von Experimenten, die Vorlesungsversuche, welche bei leichter und sicherer Ausführung die zu erläuternden Gesetze und Erscheinungen möglichst präcis zur Anschauung bringen und gleichzeitig auch einem grösseren Auditorium sichtbar gemacht werden können. Freilich wurde auch hin und wieder die Bedeutung der Experimente überschätzt, indem man letztere in den Vordergrund schob und die an einander gereihten Versuche nur mit erläuterndem Text verband. Der Nachtheil einer solchen Lehrmethode liegt auf der Hand, denn gerade wie ein Kind, das ein Bilderbuch betrachtet, rasch über mit Text bedeckte Seiten hinwegblättert, so wird auch der Zuhörer einer chemischen Vorlesung nur zu leicht durch häufige Experimente verwöhnt, wartet von einem Versuch auf den folgenden und langweilt sich am Ende bei ernsteren theoretischen Betrachtungen. Diese natürlich nur auf die grosse Masse der Durchschnittsstudenten bezüglichen vielleicht etwas scharfen Worte, wird wohl Jeder bestätigen können, der Gelegenheit hatte, bei akademischen Vorlesungen jene mitunter sehr auffallende Proportion zwischen dem leeren Experimentirtisch und den leeren

Bänken zu beobachten. — Durch sparsamere Anwendung der Versuche, welche nur dem Vorstellungsvermögen des Studirenden zu Hülfe kommen sollen, wird das Interesse an der Chemie nicht zur Neugierde herabgezogen, sondern wach und rege erhalten, und das durch das Auge Wahrgenommene dient später dem Gedächtniss als Anhaltspunkt für die Erinnerung.

Da mithin die Experimente gewissermaassen als Illustrationen des Vortrags zu betrachten sind, so ist es natürlich, dass man auch einen gewissen Werth auf das schöne Aeussere der Versuche gelegt hat und daher den sogenannten „eleganten" Vorlesungsversuchen den Vorzug giebt; nur darf durch die brillantere Form das wirklich Wichtige des Experiments nicht verdeckt oder in den Hintergrund geschoben werden.

Von einem solchen, die Wichtigkeit gut gewählter Versuche erkennenden, aber nicht überschätzenden Standpunkt aus, habe ich mich bemüht, vorliegende Anleitung zur chemischen Experimentirkunst zu verfassen und dabei vorzugsweise das factische Bedürfniss nach einer Jedem zugänglichen Zusammenstellung von Vorlesungsversuchen im Auge gehabt, wie es sich so vielfach bei den Lehrern der Chemie an höheren Unterrichtsanstalten ergeben hat.

Was die Auswahl der anzustellenden Versuche betrifft, so verfahre man mit besonderer Vorsicht und vermeide vor Allem das Zuvielexperimentiren, wozu man durch die grosse Menge der in vorliegendem Buche gebotenen Versuche vielleicht verführt werden könnte.

Um so mehr halte ich es für meine Pflicht, an dieser Stelle ausdrücklich meine Ansicht dahin auszusprechen, dass es für den Erfolg des chemischen Elementarunterrichts besser ist, etwas zu wenig zu experimentiren, als darin zu viel zu thun. Jeder Versuch, der in der Vorlesung ausgeführt wird, muss seinen bestimmten Zweck erfüllen; er hat entweder eine Eigenschaft oder eine Reaction sichtbar zu machen, welche ohne die directe Wahrnehmung dem Vorstellungsvermögen eine zu schwere Aufgabe sein würde, oder er soll gewisse, für ein Element oder eine Verbindung charakteristische Thatsachen dem Studirenden in das Gedächtniss einprägen helfen. — In letzterer Beziehung hat die Wahl anscheinend sehr weites Feld, doch zieht sich auch hier eine schärfere Grenze, insofern nur die theoretisch oder praktisch wichtigsten [1]) Eigenschaften, Zersetzun-

[1]) Es schien dem Verfasser geboten die Entscheidung, ob eine Reaction wichtig genug ist, um experimentell ausgeführt zu werden, im Allgemeinen dem Lehrer selbst zu überlassen; die Gesichtspunkte sind gar verschiedene,

gen etc. durch Experimente dargestellt werden sollen. Processe von geringerer Bedeutung wird man nie durch den Versuch hervorheben, um das Gedächtniss des Zuhörers nicht unnöthig zu belasten. Auch die Anstellung mehrerer Experimente, welche dieselbe Erscheinung illustriren sollen, ist in der Regel zu verwerfen; damit sich der Lehrer nach eigenem Gutdünken und je nach den besonderen Verhältnissen für seinen Zweck einen Versuch auswähle, habe ich in vielen Fällen mehrere solcher beschrieben, welche dieselbe Tendenz haben, nicht aber von der Ansicht ausgehend, als schiene es nöthig oder wünschenswerth, diese verschiedenen Experimente hinter einander auszuführen. — Wiederholungen der Versuche sind im Allgemeinen zu vermeiden, und bei später zu erwähnenden ähnlichen Processen und Eigenschaften wird man sich vielfach auf das früher gezeigte Experiment beziehen und somit nicht nur einen für den augenblicklichen Zweck vielleicht ziemlich überflüssigen Versuch sparen, sondern auch eine heilsame Repetition an seine Stelle setzen können.

Viele Apparate und Versuche sind seither gewissermaassen Monopol in diesem oder jenem Laboratorium gewesen, wohl weil ihr Erfinder es oft nicht der Mühe werth hielt, sie zu veröffentlichen, denn dass etwa der Wunsch, originelle Versuche nur in eigenen Vorlesungen auszuführen, von der Publication abgehalten hätte, ist doch nicht anzunehmen. Durch Verbindung mit vielen Laboratorien und durch die Beihülfe befreundeter Fachgenossen habe ich meine Erfahrungen zu erweitern gesucht und ausser manchen eigenen auch sehr viele in der neueren Literatur veröffentlichten Versuche in vorliegendem Werke beschrieben. Ein Verzeichniss der benutzten Quellen würde sich kaum zusammenstellen lassen, da ich Versuche aus der gesammten neueren Journalliteratur sowohl, als auch aus sehr vielen Lehrbüchern entnommen habe. Wie Jeder bemerken wird, stammen die meisten volumetrischen Experimente aus A. W. Hofmann's „Einleitung in die moderne Chemie"; sehr häufig adoptirte ich die in v. Gorup-Besanez' Lehrbuch der Chemie beschriebenen Versuche, während in zahlreichen Fällen Friedrich Hinterberger's Lehrbuch der chemischen Technik und die mannigfaltigen Publicationen R. Böttger's als Quelle benutzt wurden. Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Geheimerath Bunsen in Heidelberg für Mittheilung eigner Versuche und Erfahrungen ver-

---

und um den Bedürfnissen gerecht zu werden, konnte bei der Auswahl keine zu enge Grenze gezogen werden. Jeder möge nehmen, was ihm eben gut dünkt.

pflichtet, sowie Herrn Professor J. Volhard in München für gütige leihweise Ueberlassung des Experimentirbuchs, welches J. von Liebig für seine Vorlesungen angelegt hatte. Häufig wurden die Versuche in der zweckmässigen Art und Weise beschrieben, wie sie Herr Professor Büchner in Darmstadt anstellen lässt, aber von sehr vielen Experimenten wüsste ich gar keine Quelle zu nennen, ich schrieb sie einfach aus dem Gedächtniss auf, das seine Nahrung vorzugsweise in den Vorlesungen der Herren Büchner, Bunsen und A. W. Hofmann empfing. Wie gross der geistige Antheil ist, welchen die Genannten an dem vorliegenden Werke haben, können nur sie — meine hochverehrten Lehrer — selbst ermessen. Ich persönlich mache nur Anspruch auf die Autorschaft derjenigen Versuche und Abänderungen, bei welchen im Text speciell gesagt ist, dass Ich sie empfehle oder vorschlage; aber auch in diesen Fällen ist es sehr gut möglich, dass Aehnliches von Anderen vielleicht schon früher angewandt wurde, ohne dass es publicirt oder wenigstens zu meiner Kenntniss gelangt wäre.

Dem rein praktischen Zweck dieses Buches würde es kaum von Nutzen sein, wenn ich versucht hätte, den Erfinder der angegebenen Experimente namhaft zu machen, und abgesehen davon, dass es mir selbst bei der grössten Gewissenhaftigkeit ganz unmöglich gewesen wäre, den wirklichen Urheber des betreffenden Experiments stets richtig herauszufinden, würde ich oft in die Verlegenheit gekommen sein, eine ganze Reihe von Chemikern namhaft machen zu müssen, welche alle mehr oder weniger Theil an der Ausbildung eines und desselben Versuchs haben.

Solche historische Untersuchungen liegen aber ganz ausser dem Bereich dieses Buches und darum habe ich mich entschlossen, nur bei denjenigen Versuchen, welche meines Wissens wenigstens noch nicht anderweit veröffentlicht worden sind, die Namen ihrer Autoren anzugeben — sofern ich es mit Sicherheit im Stande bin.

Ich weiss sehr wohl, dass für akademische Vorlesungen an Universitäten und Polytechniken überall Vorrichtungsbücher existiren, welche die Vorbereitungen und Vorsichtsmaassregeln für alle auszuführenden Experimente mehr oder weniger detaillirt angeben, nichtsdestoweniger sind diese Bücher keine abgeschlossenen und können sich vielleicht mit Hülfe dieser Anleitung noch vervollständigen. Anders steht es für den Lehrer der Chemie an Realschulen oder Gymnasien, welcher meist auf kurze Leitfäden angewiesen ist, die in der Regel nur ganz elementare Versuche enthalten, alles darüber Hinausgehende muss sich der Lehrer selbst aus grösseren Lehr-

büchern zusammensuchen, welche meist auf Vorlesungsversuche keine besondere Rücksicht nehmen, sondern unter ihren Experimenten auch schwierige und langdauernde Operationen aufzuführen pflegen. Ueber die möglichst sichere und rasche Ausführung der Versuche fand der Experimentator seither nur sehr spärlich die so willkommenen Winke, welche ihn davor schützen, stets erst durch eigenen Schaden Erfahrungen sammeln zu müssen.

In dieser Hinsicht, so hoffe ich, wird mein Buch von besonderem Nutzen sein, da es nicht blos eine mannigfaltige Auswahl theils bekannter, theils neuer, theils wieder in Erinnerung gebrachter Vorlesungsversuche bietet, sondern ein so zuverlässiger Rathgeber sein will, dass man — einige Fertigkeit im Experimentiren vorausgesetzt — bei richtiger Befolgung seiner Vorschriften des Gelingens sicher sein kann.

Sämmtliche Experimente sind von mir selbst ausgeführt worden und die Möglichkeit hierzu verdanke ich einzig der Güte des Herrn Professor Dr. Büchner, welcher mir die Hülfsmittel des hiesigen Laboratoriums in ausgedehntem Maasse zu benutzen gestattete. So war es mir möglich, überall eigne Erfahrungen mittheilen zu können, und wo es nöthig schien, unterliess ich nicht, sehr detaillirte Anweisung zur Ausführung der Versuche zu geben und war stets darauf bedacht, auf Alles aufmerksam zu machen, was den Erfolg sichern oder beeinträchtigen kann.

Mein Wunsch, ein Werk von gleicher Tendenz wie das vorliegende zu besitzen, der aber von unserer Literatur nicht befriedigt werden konnte, brachte mich zu dem Gedanken, selbst diese Lücke auszufüllen und so hoffe ich, dass dieses Buch Fachgenossen und Freunden unserer Wissenschaft so willkommen sein wird, wie mich ein ähnliches erfreut hätte, das eine andere Hand geschrieben.

Darmstadt, im October 1876.

Dr. K. Heumann.



INHALT.

Einleitung.

Metalle.

Alkalimetalle.

Alkali-Erdmetalle.

Schwermetalle.

EINLEITUNG.

Das Unterrichtslocal.

Wahre Prachtbauten sind in den letzten Jahrzehnten für den chemischen Unterricht an Universitäten und Polytechniken errichtet worden; auch die innere Einrichtung der Laboratorien wurde mit allem nur möglichen Comfort ausgestattet, wobei die Vorlesungssäle wohl am wenigsten unberücksichtigt geblieben sind. — Während hier einerseits der Professor in jeder Hinsicht durch die Unterichtslocalitäten in seinem Streben unterstützt wird, hat der Lehrer der Chemie an Gymnasien und selbst an Realschulen noch die verschiedenartigsten Hindernisse zu überwinden, welche ihm ungenügende Dotation und unpassende Räumlichkeiten in den Weg legen. Denn sehr oft haben die Directoren oder vorgesetzte Behörden jener Anstalten selbst viel zu wenig Kenntniss des Wesens der Chemie, als dass sie die Unterstützung durch Experimente als conditio sine qua non für den Unterricht in dieser Wissenschaft zu begreifen im Stande wären. Und doch giebt das gesprochene Wort nur ein Schattenbild, zeigt dem Schüler nur die Umrisse einer Wissenschaft, die erst durch das dem Auge dargebotene Experiment verständlich und farbenreich wird.

Es ist kein Wunder, dass selbst in unserer heutigen Jugend der Sinn für die wunderbaren Geheimnisse der Natur noch so wenig geweckt ist, denn wenn den Knaben eine von den übrigen Lehrern so stiefmütterlich behandelte Wissenschaft an sich schon unwichtig erscheint, so wird sie ihnen noch durch die trockne Aufzählung einer grossen Menge chemischer Thatsachen, die dem Gedächtniss einzuprägen sind, zum langweiligsten aller Unterrichtsgegenstände.

Der Lehrer der Chemie bestehe also unbedingt darauf, dass er mit genügenden Mitteln versehen wird, um wenigstens einige grössere Apparate und die nöthigen Glaswaaren und Materialien anschaffen zu können. Hauptsächlich suche man einen besonderen Raum für den chemischen Unterricht zu erhalten, wo die Versuche bequem vorgerichtet werden

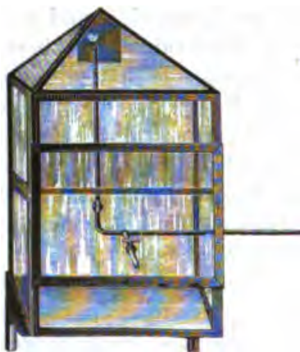
können, denn es ist stets mit grossem Zeitverlust und vielen Unannehmlichkeiten verbunden, wenn der Lehrer mit seinen Apparaten von Zimmer zu Zimmer ziehen muss.

Vorbereitungs- und Unterrichtslocal. Am wünschenswerthesten ist es, wenigstens zwei durch eine Thür verbundene Räumlichkeiten zur Verfügung zu haben, von welchen die eine als Vorrathskammer und Vorbereitungsraum, die andere zum Abhalten des Unterrichts benutzt werden kann. — Bei Neubauten ist darauf zu sehen, dass das Lehrzimmer wenigstens ein Fenster besitzt, welches zur Unterrichtszeit dem directen Sonnenlicht ausgesetzt ist, weil man dessen zu mancherlei Versuchen bedarf., Ferner sei das Zimmer nicht zu niedrig, damit sich ungesunde Dämpfe möglichst vertheilen, denn nicht immer ist man im Stande, sie durch gut construirte Abzüge zu entfernen.

Letzteren ist möglichste Beachtung zuzuwenden, weil der Lehrer nicht die Verantwortung für die Folgen übernehmen kann, die das Einathmen schädlicher Gase auf die manchmal noch sehr zarte Körperbeschaffenheit der Schüler auszuüben vermag.

Abzüge für schädliche Gase. Es genügt etwas über Manneshöhe eine circa 15 cm im Quadrat grosse Oeffnung in das Kamin brechen zu lassen und einen auf drei Seiten mit Glasscheiben versehenen Kasten in der Weise unter derselben aufzustellen, dass sein pyramidal zugehendes Dach gerade noch die Oeffnung umschliesst (Fig. 1). Folgende Dimensionen des Kastens mögen für die meisten Benutzungen ausreichen: Tiefe 40 cm, Breite 50 bis 60 cm, Höhe inclusive Dach circa 90 cm. — Die unteren Fensterrahmen sind mit einem Dutzend fingerdicker Durchbohrungen zu versehen, welche die Luft mit Leichtigkeit einströmen lassen, wenn die Kastenwände, welche von nach oben aufschiebbaren Fenstern gebildet sind, herabgelassen werden müssen. Für das vordere Schiebfenster ist eine möglichst grosse Glasscheibe zu verwenden, damit nach dem Herablassen des Fensters der Einblick in den Kasten nicht durch Holzrahmen gehindert ist. — Schief in die Kaminöffnung ragt eine Gasleitungsröhre, welche einen einfachen Loch- oder Schnittbrenner trägt, dessen Flamme in das Kamin hinein spielt, während eine andere Abzweigung des Gaszuführungsrohres dazu dient, mit Hülfe eines Kautschukschlauches eine Bunsen'sche Lampe zu speisen. Nöthigenfalls lässt sich der Gasstrom durch Einschaltung einer ⊥förmigen Gasröhre auch auf zwei Heizflammen vertheilen.

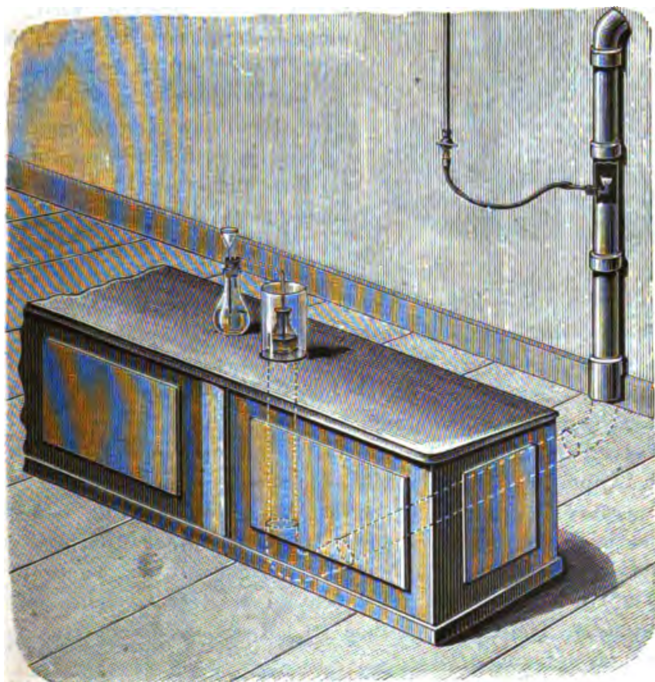
Fig. 1.



Wenn ein solcher Abzug nur nahe genug am Experimentirtisch angebracht werden kann, worauf bei Neubauten zu achten ist, so wird seine Benutzung kaum umständlich zu nennen sein; durch Anschieben eines kleinen Tisches von gleicher Höhe lassen sich auch complicirtere, viel Raum einnehmende Apparate leicht in der Weise aufstellen, dass die entstehenden Dämpfe sich innerhalb des Abzugs entwickeln.

Auch auf den Experimentirtisch selbst — an das eine Ende desselben — kann ein solcher Glaskasten gestellt werden. Er bedarf dann noch eines verschiebbaren Fensters als Rückwand und die Spitze des

Fig. 2.

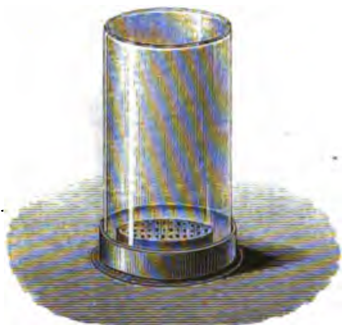


Holzdaches muss durch eine etwa 10 cm Durchmesser besitzende Röhre aus stark verzinntem und mit Asphalt angestrichenem Eisenblech, oder einem aus Holz genagelten quadratischen Kanal mit dem Kamin verbunden werden. Es ist wesentlich, dass das Abzugsrohr möglichst steil aufwärts führt und keine scharfen Ecken bildet. Eine Gaslampe, welche an der Spitze des Daches angebracht ist und deren Flamme in das Holz- oder Blechrohr hineinspielt, bewirkt den verlangten kräftigen Luftzug, im Falle das Kamin allein nicht ausreichen sollte.

Für manche Zwecke ist es sehr bequem im Experimentirtisch selbst eine Oeffnung zu haben, durch welche schädliche Dämpfe weggesaugt werden können, und auch dies lässt sich mit geringen Kosten erreichen (Fig. 2).

Ein Rohr von beiderseits stark verzinntem und mit Asphalt angestrichenem Eisenblech oder von gebranntem, unglasirtem Thon, dessen Weite etwa 10 bis 15 cm betragen mag, ist vertical in den Arbeitstisch eingelassen und oben, in der Höhe der Tischplatte, durch einen siebartig durchlöcherten Blechdeckel geschlossen. Die Einrichtung desselben zeigt Fig. 3 genauer. Der Deckel trägt an seiner ringförmigen Basis eine weiche Lederscheibe, welche sich auf eine ebensolche um die Tischöffnung gelegte dicht anschliessend aufdrückt.

Fig. 3.



Der Boden der Rinne, in welche der Cylinder gestellt wird, ist mit einer Lederscheibe bedeckt, um dichteren Verschluss zu bewirken.

Etwas unter dem Fussboden setzt sich das Rohr durch ein stumpfes Kniestück nach der Wand zu horizontal fort und steigt dann in ähnlicher Biegung an der Wand längs des Kamins in die Höhe, in welches es etwa in Manneshöhe in schiefer Richtung eintritt. Circa 1 m über dem Boden ist eine kreisförmige Oeffnung in das Rohr gebohrt, durch welche mittelst eines Korkstopfens eine nach aufwärts gebogene Glas- oder Bleiröhre eingeführt werden kann, die einen Brenner trägt. Ihr äusseres Ende steht mit der Gasleitung durch einen Kautschukschlauch in Verbindung.

Selbstverständlich leidet ein metallenes Dunstrohr mit der Zeit durch die Säuredämpfe etc., dagegen haben Thonrohre den Nachtheil, dass sie bei Temperaturerhöhung z. B. in der Nähe der den Zug bewirkenden Gasflamme leicht springen. Es wird sich demnach der Mittelweg empfehlen, nur da, wo die Flamme angebracht werden soll, das Thonrohr durch ein etwa 0·5 m langes Stück Blechrohr zu ersetzen, welches mit einem verschliessbaren Thürchen versehen ist. Letzteres öffnet man, um die Gasflamme zu entzünden.

Statt einer einzigen grösseren Flamme benutzt man auch häufig mehrere kleine Flämmchen, welche aus feinen Oeffnungen eines kreisförmig gebogenen oder rostartig geordneten Röhrensystems herausbrennen. Es wird indess in Folge der oxydirenden Wirkung der Dämpfe mitunter ein Verstopfen der feinen Löcher zu befürchten sein.

Sehr guter Effect wird auch erzielt, wenn man statt leuchtender Flammen die kräftige blaue Flamme einer Bunsen'schen Lampe den Luftzug im Dunstrohr bewirken lässt.

Soll die Vorrichtung benutzt werden, so entzündet man die Gasflamme und stürzt über den durchlöcherten Deckel des Dunstrohrs im Tisch einen beiderseits offenen, unten gut schliessenden, weiten Glascylinder. Die aus den Apparaten austretenden Gase oder Dämpfe leitet

man durch eine abwärts gebogene Glasröhre in den Cylinder; offene Gefässe, aus welchen sich Dämpfe entwickeln, stellt man direct auf den Siebdeckel und fügt, wenn nöthig, andere Flüssigkeiten mit Hülfe eines langen Trichters zu etc. Statt eines Cylinders kann auch ein grösserer mit aufziehbaren Thüren versehener Glaskasten über die Oeffnung im Tisch gestellt werden.

Bunsen in Heidelberg verwendet zu manchen Zwecken ein etwa 6 cm dickes, 40 cm hohes Blechrohr, welches in die Oeffnung des Abzugsrohrs in der Tischplatte eingesetzt werden kann und oben in einen horizontalen Theil übergeht, dessen freies Ende in der Regel verschlossen ist (Fig. 4).

Fig. 4.



An diesem wagerechten Arm sind zwei sich gegenüberstehende Oeffnungen angebracht, die eine oben, die andere unten, welche sich durch Schieber beliebig verkleinern lassen. Der untere Schieber ist mit einem halbkreisförmigen Ausschnitt versehen, ebenso wie auch das andere Ende der unteren Oeffnung und dient dazu, Glaskolben etc. klammerartig festzuhalten. Durch Oeffnen des oberen Schiebers ist es möglich in die Mündung des in das Rohr hineinreichenden Kolbenhalses Flüssigkeiten einzugiessen, riechende Gase ab- und zuzuleiten u. s. w.

Mit diesem Apparat lassen sich sehr bequem die Verbrennungserscheinungen des Kupfers oder des Sauerstoffgases im Schwefeldampf und viele ähnliche Operationen vollkommen geruchlos ausführen.

Eine elegantere Form, welche Bunsen dieser Vorrichtung gegeben hat, ist in Fig. 5 (a. f. S.) abgebildet; ich habe mir erlaubt, an der Zeichnung noch die kleine Abänderung beizufügen, welche ein beliebiges Hoch- und Niedrigstellen des gebogenen Rohres gestattet [1]). — Damit der Apparat stabil ist, darf sein unterer Theil, der in das Loch des Tisches ziemlich gut passt, nicht zu kurz sein. Die daselbst befindliche Blechscheibe ist mit Leder unterlegt. Bis auf ein Stück eingeschaltetes Glasrohr, welches die abziehenden Dämpfe zu sehen erlaubt, ist der aus starkem Eisenblech hergestellte Apparat ganz mit Asphaltlack angestrichen. Der obere verticale Röhrenansatz kann durch einen Stopfen oder einen

---

1) Eine ebensolche fernrohrähnliche Ausziehvorrichtung könnte auch am oberen horizontalen Theil des Rohres angebracht werden.

Deckel verschlossen werden, so dass hier nicht unnöthig Luft eingesaugt wird. Zum Festhalten der Glaskolben etc. können drei federnde Metallstreifchen benutzt werden, welche am unteren Röhrenrande angebracht sind, doch wird man unter Umständen wohl noch besondere Stative mit Klemmschrauben anwenden.

Fig. 5.



Experimentirtisch. Bei der Bemessung der Dimensionen des Experimentirtisches sei man nicht zu sparsam und gebe ihm besonders eine ausreichende Länge, während seine Breite nicht beträchtlich zu sein braucht. Es ist immer viel bequemer die Apparate, wie sie der Reihe nach benutzt werden, nebeneinander aufstellen zu können, als dass man genöthigt ist, sie auch hintereinander zu placiren. Die Folge einer solchen Anordnung ist natürlich, dass die dem Auditorium nicht ungehindert sichtbaren Apparate vor dem Versuch stets hin- und hergerückt und dabei gar wieder auseinandergenommen werden müssen.

In den Schubladen und Schränken des Experimentirtisches sind für die Vorlesung zu benutzende Vorräthe an Kolben, Schalen, Mörser etc., sowie Stopfen, Schläuche, Filtrir- und Glanzpapier, Scheere, Messer, Korkbohrer u. s. w. aufzubewahren.

Pneumatische Wannen. Vielfach hat man die pneumatische Wanne, welche zum Auffangen der Gase dient, in den Tisch selbst eingesenkt und durch ihren Boden ein verticales Rohr eingeführt, welches alles in der Wanne über eine bestimmte Höhe befindliche Wasser sofort von selbst in einen untergestellten Behälter abfliessen lässt. Durch ein zweites den Boden der Wanne durchbrechendes und mittelst Hahn verschliessbares Rohr kann die Wanne entleert werden. — Ist Wasserleitung vorhanden, so führt man dieselbe bis über die Wanne, um die Cylinder etc. bequem füllen zu können. Beim Nichtgebrauch verschliesst man diese Wanne mit einem Holzdeckel, der mit der Tischplatte in eine Ebene zu liegen kommt.

Auch Porcellanwannen, welche mit Quecksilber gefüllt werden sollen, hat man in die Tischplatte eingesenkt, doch lassen sich kaum viele Vortheile für diese Anordnung aufführen, denn die Beweglichkeit der Wanne wird sehr vermindert, wodurch man bei Aufstellung der Apparate stets mehr oder weniger gebunden ist.

Für gewöhnliche Zwecke ist es am einfachsten, man verwendet zum Auffangen über Wasser weite Wannen, die nicht viel über 10 cm hoch zu sein brauchen, aus gutem Weissblech bestehen und aussen wie innen mit einem Oelfarb- oder Lackanstrich versehen sind. In einer Höhe, welche das Wasserniveau nicht überschreiten soll, ist ein seitliches Rohr eingelöthet, welches das überflüssige Wasser durch einen Kautschukschlauch in ein unter oder neben dem Tisch stehendes Gefäss (Holzkübel) ableitet.

Quecksilberwannen stellt man in eine grosse viereckige Porcellanwanne, wie solche von den Photographen vielfach benutzt werden und stets im Handel zu haben sind. Diese Wanne kann dann noch, um etwaigem Quecksilberverlust vorzubeugen, auf ein grosses Tragbrett gestellt werden, welches rings etwas erhöhte Ränder besitzt und in einer Ecke mit einer nach unten gehenden und durch Kork zu verschliessenden Oeffnung versehen ist. — Sollte Quecksilber verspritzt worden sein, so sammelt es sich leicht beim Neigen des Brettes und lässt sich bequem durch die Oeffnung wieder in seinen Behälter zurückgiessen [1]).

Wasserleitung. Bezüglich der sonstigen Ausstattung des Unterrichtslocals ist noch die Annehmlichkeit hervorzuheben, welche eine zweckmässig angelegte Wasserleitung bietet. Zum Speisen von Kühlröhren bei Destillationen oder ähnlichen Arbeiten verbindet man die durch Hähne absperrbare Wasserleitung mittelst Kautschukschläuchen mit den betreffenden Apparaten.

Sehr bequem ist es, wenn im Experimentirtisch einige Löcher angebracht sind, welche bleierne Wasserabflussröhren enthalten; man hängt dann die mit den Kühlapparaten in Verbindung stehenden Schläuche geradezu in jene Oeffnungen hinein.

Saugpumpen. Auch eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe oder ein ähnlicher Saugapparat ist für manche Zwecke sehr nützlich, wenn sie auch gerade nicht zum Filtriren benutzt wird. Als ganz besonders zweckmässig ist ein Wassertrommelgebläse zu empfehlen, im Falle sich genügende Wasserleitung im Hause befindet. Das Windrohr des Apparates liefert einen zu Gasgebläsen sehr brauchbaren starken Luftstrom, während die Saugröhre statt der Bunsen'schen Pumpe zum Filtriren und allen übrigen mit dieser auszuführenden Operationen verwendet werden kann.

---

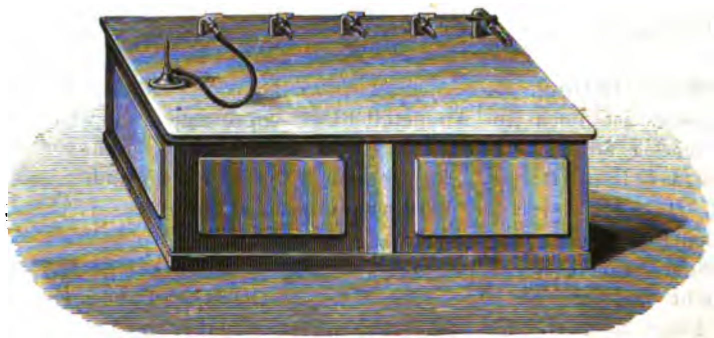
1) Siehe auch Auffangen von Gasen S. 31.

Gasleitung. Die Einführung der Gasbeleuchtung hat den Chemikern ein höchst schätzbares Heizmaterial zur Verfügung gestellt, welches durch die Lampen mit doppeltem Luftzug und die Gebläsevorrichtungen zur möglichsten Ausnutzung gelangt.

Nur da, wo keine Gasleitung im Hause ist, wird man genöthigt sein, bei der Ausführung chemischer Versuche zu den Weingeistlampen seine Zuflucht nehmen zu müssen, denn wenn auch die Berzelius'schen Lampen den Vorzug der grösseren Transportabilität haben, so sind doch ihre Nachtheile so mannigfaltiger Art, dass sie die Concurrenz des Leuchtgases nicht auszuhalten vermögen.

Es ist in den meisten Fällen ausreichend, die Gasleitung für den Experimentirtisch zu 3 bis 4 Kochlampen einzurichten, doch wird man gut thun, an das eine Ende des Tisches eine besondere Röhrenleitung zur Speisung des Lampenofens anbringen zu lassen. Zweckmässig ist es die Gaszuführungsröhre für die Kochlampen an der den Zuhörern zugekehrten Seite des Tisches unter den vorstehenden Rand seiner Platte zu befestigen und kurze, gebogene und mit Hähnen versehene Röhrenstücke für die Kautschukschläuche rechtwinklig auf die Hauptleitung zu setzen, wie es die Fig. 6 zeigt. Dann ist man nie durch vorstehende Theile der

Fig. 6.



Gasleitung bei Ausführung der Versuche gestört. Um jedoch nicht stets zum Schliessen oder Oeffnen der Hähne über den mit Apparaten bedeckten Tisch hinwegreichen zu müssen, ist es von ganz besonderem Vortheil, wenn die für den Experimentirtisch bestimmten Bunsen'schen Lampen an ihrem Ansatzrohr noch mit besonderen Hähnen versehen sind, Fig. 7.

Fig. 7.



Für gewöhnlich stehen die Hähne am Hauptrohr des Tisches vollkommen offen, die der Lampen erlauben die bequemste Regulirung der Flammen, welche man bei

gleichzeitiger vom Gashahn unabhängiger Absperrung oder Verminderung der Luftzufuhr durch beliebiges Schliessen des Luftschiebers der Lampe leicht auf ein Minimum reduciren kann, ohne ein Zurückschlagen der Flamme befürchten zu müssen.

Stative und Klammern. Verschiedenartig eingerichtete Stative, Untersätze, Klammervorrichtungen etc. sind aus den Illustrationen dieses Werkes zu ersehen. Als sehr praktisch mögen die Fig. 8 und Fig. 9 abgebildeten Klemmschrauben für die Bunsen'schen Stative hier besonders empfohlen werden. Die doppelte Muffe ist nicht rings geschlossen, sondern einerseits ausgeschnitten, so dass man die ganze Vorrichtung leicht entfernen kann, ohne sie über die ganze oft von Glühringen etc. besetzte Stange hinaufschieben zu müssen. Der Klammerarm ist rund und kann daher in der Muffe gedreht werden. Für sehr weite Röhren, Retortenhälse etc. dient die etwas anders eingerichtete Klammer Fig. 9, welche in die Muffe eingeschoben wird.

Fig. 8.

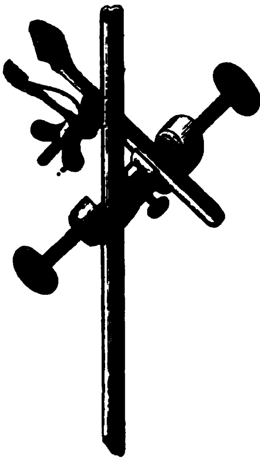


Fig. 9.

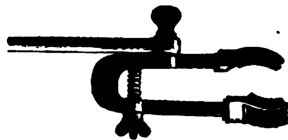
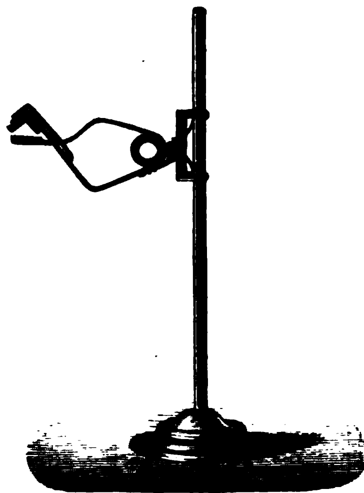


Fig. 10.



Die beschriebenen Klammern können in alle Stellungen gebracht werden, welche bei horizontaler Lage des Klammerarmes möglich sind; um diesen auch vertical auf und nieder drehbar zu machen, ist neuerdings vom Mechanikus Desaga in Heidelberg noch ein Ansatzstück zugefügt worden. Die Fig. 8 erläutert die fragliche Einrichtung.

Als ausserordentlich bequem kann ich nach eigener Erfahrung das Stativchen Fig. 10 (a. v. S.) empfehlen, welches Bunsen als Träger für Röhren und derartige nicht allzu schwere Gegenstände benutzt und welches den Stativen nachgebildet ist, die beim Bunsen'schen Spectralapparate zum Halten des Platindrahtes benutzt zu werden pflegen. Die runde messingene Stange des Stativs ist 33 cm hoch [1]), die ganze Länge der durch Federkraft an die Stange gepressten Klammer beträgt 10 cm. Die Klammer selbst von 2 bis 3 cm Spannweite ist aus federndem Draht gefertigt, um einen horizontal im Schieber befestigten Stift drehbar und öffnet sich durch Gegendruck auf die nach aussen knieförmig hervorstehenden Drahtbiegungen. Der eiserne Fuss ist zwar schwer aber verhältnissmässig klein (7 cm Durchmesser) und daher bei der Zusammenstellung der Apparate nicht störend. Selbstverständlich darf dem Stativchen nicht allzu schwere Last zugemuthet werden, damit seine Stabilität nicht in Frage gestellt wird; für sehr viele Zwecke eignet es sich dann ganz vortrefflich.

Repositorium für Reagentien. In dem Unterrichtszimmer ist jedenfalls nahe am Experimentirtisch ein Repositorium anzubringen, auf welchem die wichtigsten Reagentien wohlgeordnet [2]) aufgestellt werden, so dass man sie jeden Augenblick greifen kann. Bequem ist es auch auf dem Tische selbst ein wenig Platz einnehmendes kreisrundes Stativ zu besitzen, welches die am häufigsten gebrauchten Reagentien — etwa verdünnte Chlorwasserstoff-, Salpeter- und Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Schwefelammonium, Natriumhydrat und -Carbonat — trägt und um eine verticale Axe drehbar ist. Diese Reagentien können auch auf zwei solcher Gestelle vertheilt werden. — Zur Vermeidung von Verwechselungen und leichterer Unterscheidung kann man auch die genannten Flüssigkeiten in Flaschen von verschieden gefärbtem Glas einfüllen, die jedoch ausserdem noch deutliche eingebrannte Etiquetten besitzen müssen.

Um die Gefässe vor Staub zu schützen, deckt man nach der Vorlesung einen passenden kegelförmigen Deckel von Pappe über das ganze Gestell.

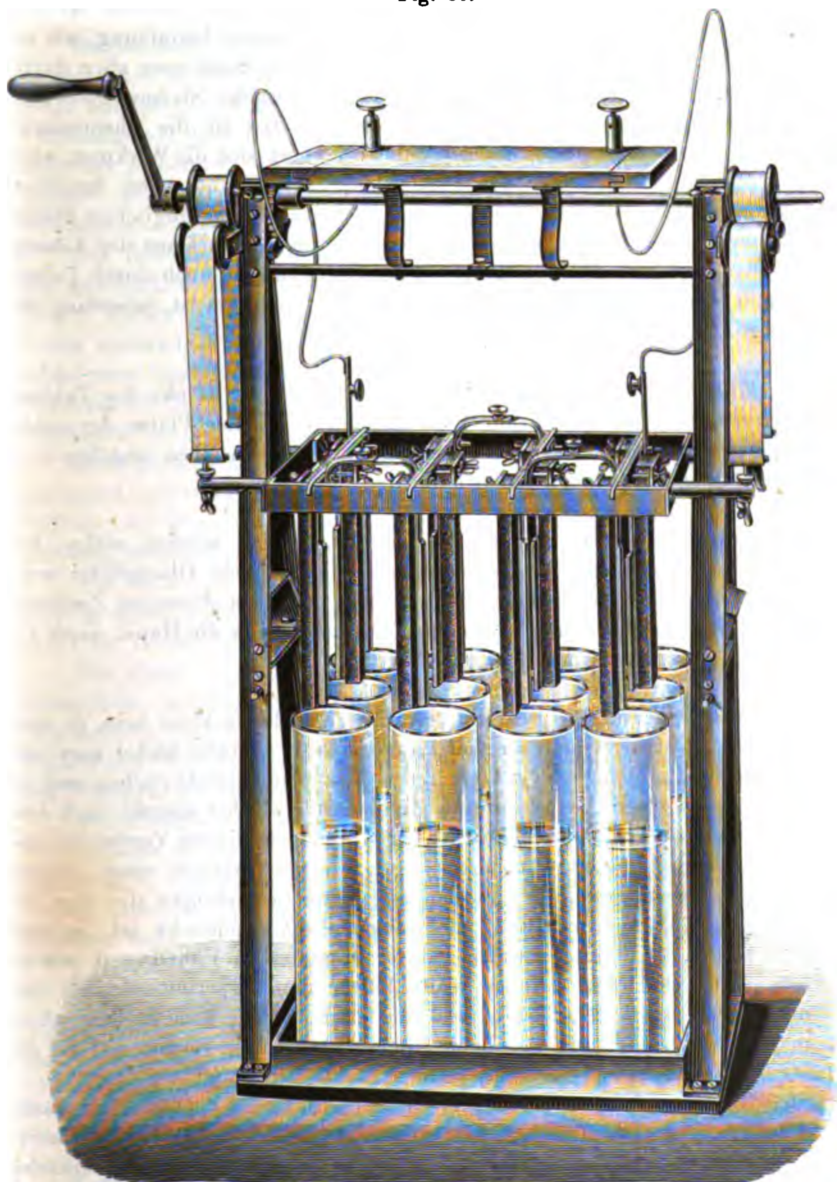
---

[1]) Ich gebe hier die von Desaga in Heidelberg benutzten Maasse, welche ich als dem angegebenen Zweck entsprechend bezeichnen kann.

[2]) Die im Laboratorium eingeführte Reihenfolge der Reagentien ist jedenfalls auch hier durchzuführen. Die alphabetische Anordnung ist wenig zweckmässig, besser ist es die Säuren (concentrirte und verdünnte) nebeneinander zu stellen und die Salze nach den darin enthaltenen Metallen zu ordnen. Diese lasse man aufeinander folgen, etwa wie bei der Betrachtung in der Vorlesung. Also z. B. zu oberst die Salze des K, dann N, Am, Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Mo, Zn, Cd, Pb, Bi, Cu, Sn, Hg, Ag, Au, Pt. Salze wie Kaliumchromat und Hypermanganat, bei welchen das Metall der Säure als hauptsächlichstes Reagenz verwendet wird, können auch an dem diesem Metall zugehörigen Platz aufgestellt werden. Jedenfalls sei die Anordnung auf allen Repositorien, in Präparatenzimmern und Vorrathskammern überall die nämliche. Auf das Gestell geklebte, die Gruppen bezeichnende Papieretiquetten lassen auch den Ungewohnten rasch das Nöthige finden.

Die in der Vorlesung zu benutzenden sonstigen Reagentien, Lösungen und Präparate sind an geeigneter Stelle des Tisches in der auch sonst eingeführten Reihenfolge zu placiren.

Fig. 11.



Galvanische Batterie. Für einen etwas ausgedehnteren Unterricht ist es sehr zweckmässig, im Vorlesungsraum selbst eine stets parate galvanische Batterie zu besitzen, und es eignet sich hierfür keine Construction besser wie die von Bunsen angegebene Tauchbatterie Fig. 11 (a. v. S.). Eine solche, aus 12 bis 16 Elementen gebildet, genügt für die meisten Zwecke; zu elektrischem Licht und so lang dauernder Benutzung, wie sie bei einigen volumetrischen Versuchen nöthig ist, muss man aber starke constante Ströme verwenden. — Beliebig schwache Ströme giebt die Batterie bei theilweisem Eintauchen der Platten in die Chromsäureflüssigkeit. — Schon nach kurzer Zeit verringert sich die Wirkung, wird aber durch Herausheben der Platten und Wiedereintauchen derselben nach einigen Augenblicken in die Flüssigkeit mit der anfänglichen Stärke erneuert. — Die Platten müssen bei Nichtgebrauch sofort aus der Lösung gehoben werden, dann leistet die Batterie, wenn sie auch durch Ueberdecken eines hölzernen Kastens vor Staub geschützt ist, jahrelang die besten Dienste.

Zuhörerbänke. Selbstverständlich ist es, die Bänke der Zuhörer terassenförmig erhöht anzuordnen, so dass von jedem Platze der ganze Experimentirtisch nebst der an der Wand hinter demselben angebrachten Schreibtafel übersehen werden kann.

Schutzschirme. Wenn Versuche ausgeführt werden sollen, bei welchen in Folge etwa eintretender Explosionen leicht Glassplitter weggeschleudert werden können, so gebe man den vorn sitzenden Zuhörern starke Glasscheiben oder Tafeln von Drahtgewebe in die Hand, damit sie das Gesicht schützen können.

Wandtafeln. Die Schreibtafeln dürfen nicht zu klein sein, da man z. B. für Structurformeln oft viel Raum bedarf. Häufig findet man hinter den in die Höhe schiebbaren Tafeln die Wand durchbrochen und an dieser Stelle einen Abzugsschrank angebracht, welcher sowohl nach dem Vorlesungssaal als auch dem hinter der Wand befindlichen Vorbereitungszimmer verschiebbare Glasfenster besitzt. Die Vortheile einer solchen Einrichtung sind ziemlich unbedeutend; wenn im Uebrigen die oben beschriebene Abzugsvorrichtung im Saale selbst angebracht ist, so thut man besser zwei Tafeln, welche hinter einander in Führungen beweglich sind, den Raum an der Wand hinter dem Experimentirtisch einnehmen zu lassen. Die Tafeln sind an Seilen, welche über Rollen gehen, in der Weise befestigt, dass beim Hinaufschieben der vorderen Tafel die ihr als Gegengewicht dienende hintere herabgleitet.

Rechts und links der Schreibtafeln bringt man an der Wandfläche Atomgewichts- etc. Tabellen und Spectraltafel an, und befestigt ausserdem auch noch eine weitere Schreibtafel, auf welche die nur für einzelne Vorlesungen zu benutzenden Tabellen oder Zeichnungen von Oefen, Ap-

paraten etc. mit Kreide angeschrieben werden; sofern man sie nicht auf Leinwand oder Carton besitzt. Für solche Zeichnungen lässt man eine mit Drahthaken versehene Leiste an geeigneter Stelle der Wand anbringen.

Gasbehälter für Sauerstoff. In vielen Laboratorien sind zur Verwendung bei der Elementaranalyse grössere Sauerstoff enthaltende Gasometer aufgestellt. Kann durch eine Leitungsröhre das Gas auch in den Vorlesungssaal geführt werden, so ist dies eine grosse Annehmlichkeit. Meist ist jedoch ein besonderer Gasbehälter für Vorlesungsversuche vorhanden, welcher so eingerichtet ist, dass man das Gas auch unter sehr verstärktem Druck ausströmen lassen kann.

Die Behälter sind aus starkem Kupfer- oder Eisenblech gefertigt und gewöhnlich im Souterrain unter dem Vorlesungssaal oder im benachbarten Vorbereitungszimmer aufgestellt. Ist Wasserleitung von hohem Druck vorhanden, so verbindet man diese durch mehrere Röhren von verschiedenem Querschnitt mit dem Gasometer und wird eine um so grössere Gasausströmungsgeschwindigkeit erreichen, je ungehinderter das Wasser einfliessen kann.

Steht keine kräftige Wasserleitung zur Verfügung, so muss an einem genügend höher als der Gasometer gelegenen Orte ein Wasserreservoir errichtet werden, in welches das Wasser durch eine Druckpumpe hinaufgehoben, eventuell in Eimern hinaufgetragen wird.

Von den verschiedenen Constructionen für Gasbehälter sei hier das Princip einer solchen näher beleuchtet, welche bei dem Sauerstoffgasometer im Bonner Universitätslaboratorium Anwendung gefunden hat [1]).

Der rings geschlossene Behälter Fig. 12 (a. f. S.) ist aus starkem Eisenblech gefertigt und innen wie aussen mit Asphalt- oder Oelfarbanstrich versehen. Zwei Röhrensysteme dienen zur Füllung und Entleerung des Behälters; das eine *a*, *b*, *c* ist für den Zu- und Abfluss des Wassers, das andere *d*, *e*, *f* für Zu- und Austritt des Gases bestimmt.

Die Haupthähne *a* und *d* haben den Zweck, bei Nichtgebrauch des Gasbehälters denselben unter doppelten und darum sichereren Verschluss zu bringen und ermöglichen auch Reinigung oder etwaige Reparaturen an den äusseren Hähnen und Leitungsröhren auszuführen, ohne dass der Behälter entleert werden müsste. Um Letzteren zunächst mit Wasser zu

---

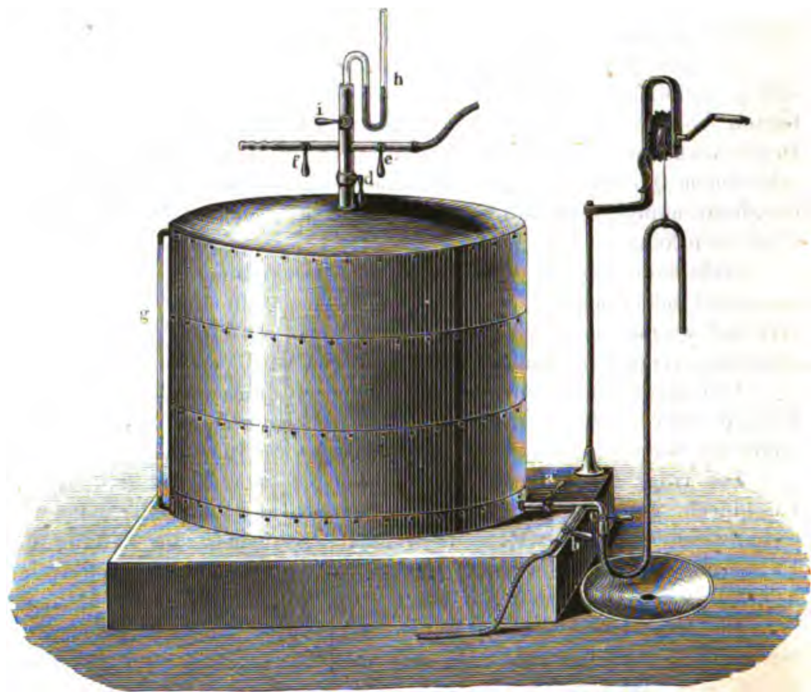
[1]) Der daselbst aufgestellte Gasbehälter besitzt einen Durchmesser von 1·62 m und eine Höhe von 1·28 m. Zur Füllung ist das Gas aus 5 bis 6 Kg chlorsaurem Kalium erforderlich. Dieses Salz wird in eisernen Retorten erhitzt, welche 0·5 Kg desselben sammt der nöthigen Menge an Braunsteinpulver fassen und deren Fugen mit Gyps gut verkittet werden. Es sind demnach 10 bis 12 Chargen auszuführen und das dabei erhaltene Gasquantum reicht etwa für ein Jahr aus.

Vorstehende Angaben betreffs des in Bonn verwendeten Sauerstoffgasbehälters verdanke ich der freundlichen Mittheilung des Herrn Dr. Anschütz.

füllen, sind die Hähne *d* und *f* zu öffnen. Der Wasserabflusshahn *c* wird geschlossen und der Zuflusshahn *b* sowie der Haupthahn *a* geöffnet. Aus der Wasserleitung, welche genügend hohen Druck besitzen muss, oder aus einem hochgelegenen Reservoir strömt nun das Wasser durch den Hahn *b* in den Behälter, während die Luft bei *f* entweicht. Die Füllung ist vollendet und *b* zu schliessen, sobald das Wasser aus *f* ausfliesst.

Wenn der Gasbehälter fern vom Vorlesungssaal, z. B. im Keller aufgestellt ist, so könnte es erwünscht sein, die Entwickelung des Sauer-

Fig. 12.



stoffs dennoch im Vorlesungssaal selbst vornehmen zu können, wohin die durch den Hahn *e* geschlossene Röhrenleitung führt. Man hat dann nur nöthig, durch diese Röhre das Gas in den Behälter gelangen zu lassen, nachdem zuvor *a* und der Abflusshahn *c* geöffnet worden waren. Soll die Sauerstoffbereitung in dem Raume ausgeführt werden, in welchem sich der Behälter befindet, so leitet man das Gas durch einen Kautschukschlauch durch die Röhre *f* ein. — Um die Saugkraft der im Behälter befindlichen Wassersäule bei geöffnetem Hahn *c* nicht zu gross werden zu lassen und beliebig regulirbar zu machen, ist ein weiter Kautschukschlauch an der Oeffnung der Abflussröhre befestigt, welcher, wie die

Fig. 12 zeigt, an einer Schnur, befestigt ist, die auf eine Rolle aufgewunden werden kann. Dies lässt sich in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise mittelst Zahnrad und Sperrfeder ausführen, doch kann auch einfaches Aufwinden um einen etwa in der Wand befestigten Stab zum Ziele führen. Durch Hoch- oder Niedrigstellen des Abflussschlauches ist es möglich bei der Einfüllung des Sauerstoffs den Behälter als beliebig schwach saugenden Aspirator herzurichten. Das oben offene Quecksilbermanometer *h* erlaubt die Druckverhältnisse im Innern des Behälters mit Leichtigkeit zu beurtheilen.

In dem Maasse als Sauerstoff durch *f* oder *e* eintritt, fliesst das Wasser durch den Schlauch ab.

Ist die Füllung mit Gas vollendet oder soll ein neues Entwickelungsgefäss angehängt werden, so ist zunächst der zum Behälter führende Hahn *f* resp. der im Vorlesungssaal befindliche Gashahn zu schliessen, damit keine Luft eingesaugt wird. Das Wasserstandsrohr *g* zeigt wie weit die Gasfüllung vorgeschritten ist. Nach Unterbrechung der Operation werden sämmtliche Hähne geschlossen.

Soll das Sauerstoffgas mit hohem Druck (8 bis 10 cm Quecksilbersäule) ausströmen, wie dies z. B. bei der Herstellung des Knallgasgebläses wünschenswerth ist, so sind die Hähne *a* und *b* voll zu öffnen; oftmals wird die vermehrte Wasserzuleitung noch durch ein zweites weiteres Rohr ermöglicht, welches ebenso wie das erste in der Nähe des Auditoriums oder in diesem selbst hergeführt ist; beide Röhren sind dann mit Hähnen versehen, durch deren Oeffnen ein beliebiger Druck hergestellt werden kann. Die Gasableitungsröhre ist dann ebenfalls an demselben Orte vorbeizuleiten und ein offenes Quecksilbermanometer daselbst anzubringen, welches den herrschenden Druck erkennen lässt.

In der Regel genügt ein Druck gleich dem einer 4 bis 5 cm hohen Quecksilbersäule.

Allgemeine Bemerkungen

über

Vorbereitung der Experimente und die Thätigkeit des Vorlesungsassistenten.

Die oft sehr kärglich für den chemischen Unterricht zur Verfügung stehende Zeit muss möglichst ausgenutzt werden, und es ist darum von grosser Wichtigkeit, dass die anzustellenden Experimente richtig gewählt und so vorbereitet sind, dass in der Stunde nicht durch Probiren und Manipuliren viel Zeit verlorén wird.

Das Streben sollte daher stets darauf gerichtet sein, insofern dem Lehrzweck hierdurch kein Abbruch geschieht, soviel als nur immer möglich von den betreffenden Experimenten vorbereiten zu lassen, so dass diese in der allerkürzesten Zeit ausgeführt werden können, denn jeder Docent weiss aus Erfahrung, dass oft die Achtsamkeit vieler Zuhörer (freilich nicht der besten) abgelenkt wird, sobald der Assistent einen Versuch vorbereitet oder auch nur eine Gaslampe anzündet.

Um also die Vorbereitung so weitgehend als möglich zu machen, muss ein genaues Vorbereitungsbuch geführt werden, welches ausser der Aufzählung aller nöthigen Apparate, Präparate u. s. w. auch eine detaillirte Beschreibung der Versuche, so weit sie vorzubereiten und wie sie auszuführen sind, enthält. Die Zusammensetzung der Apparate ist entweder durch beigefügte Zeichnungen anzugeben oder dadurch, dass man die Nummern und Seitenzahlen beifügt, unter welchen die betreffenden Illustrationen in einem genau zu bezeichnenden Werke, z. B. dem vorliegenden, zu finden sind.

Die Anlage eines solchen Vorbereitungsbuches wird bedeutend vereinfacht, wenn man das vorliegende Werk zu Grunde legt, denn alsdann genügt es, die auszuführenden Versuche mit genauer Seiten- und Nummerzahl zu citiren und ausserdem noch anzugeben, wie weit das Experiment

vorbereitet werden soll [1]). Stets beschreibe man nur die eine Hälfte des Blattes, um noch Platz für späterhin nöthig werdende, unvorhergesehene Zusätze, Zeichnungen etc. zu haben.

Die Apparate und Präparate, welche für die Vorlesungen benutzt werden, sollten womöglich keinen anderen Zwecken dienen und für sich in besonderen Schränken untergebracht sein. Je nach den verfügbaren Mitteln wird man dicht beim Vorlesungssaal Apparatenzimmer, Präparatencabinet und Vorbereitungsraum als getrennte Localitäten besitzen oder genöthigt sein, Apparate und Präparate in Schränken im Präparirraum selbst unterzubringen. Jedenfalls müssen in letzterem Falle Apparate mit Metallfassung in einem anderen Zimmer (vielleicht dem Waagzimmer) aufbewahrt werden, wo sie von Säuredämpfen, Chlor, Schwefelwasserstoff etc. nicht zu leiden haben.

Die zu einem Apparate gehörenden Vorrichtungen müssen soviel als möglich beisammen liegen und gehörig etiquettirt sein.

Gasentwickelungskolben, Wasch- und Trockenflaschen, Retorten etc., welche zu ganz verschiedenen Experimenten benutzt werden können, müssen auf ihrer Etiquette mit sämmtlichen Anwendungen bezeichnet sein, was den Uebelstand zur Folge hat, dass die Etiquetten stark beschrieben und darum, weil sie auch von Schmutz und Wasser bedeutend zu leiden haben, sehr unleserlich werden.

Diesem Nachtheil kann durch folgende Bezeichnungsart abgeholfen werden.

Alle Kolben sind mit *K* und einer laufenden Zahl zu bezeichnen, *K1*, *K2*, *K3* u. s. f.; die Retorten mit *R1*, *R2*, *R3* . . .; die Waschflaschen mit *W1*, *W2*, *W3* . . .; Trockenflaschen mit *T1*, *T2*, *T3* . . .; Trockenthürme mit *Tt1*, *Tt2*, *Tt3* . . . u. s. f. oder in ähnlicher Weise.

Im Vorlesungsbuch ist dann einfach das betreffende Zeichen anzugeben; z. B. bei Chlorwasserstoff: „60 g Na Cl in *K3*.“ *K3* ist ein Gasentwickelungskolben mit geradem Trichterrohr, welches unten durch ein kleines Präparatengläschen abgesperrt ist.

---

[1]) Dies habe ich oftmals besonders bei complicirteren Apparaten angedeutet, in jedem einzelnen Falle ist aber vom Docenten hierüber Anordnung zu treffen, damit er nicht nöthig hat, sich in der Vorlesung noch darüber zu orientiren, wie weit der Assistent vorgearbeitet hat. Es wird zweckmässig erscheinen, im Anfang des Unterrichts Operationen, wie z. B. Auffangen von Gasen, vor den Augen der Zuhörer auszuführen, späterhin aber würde es Zeitverschwendung sein, wollte man solche genügend bekannte Manipulationen stets in der Vorlesung ausführen. Soviel als möglich ist diese Arbeit vorher zu vollenden, und nur die mit Gas bereits gefüllten Cylinder etc. sind auf dem Experimentirtisch aufzustellen. — Will man die Darstellung eines Gases zeigen und dann mit demselben Versuche anstellen, so erscheint es in vielen Fällen vortheilhaft, die zu letzteren nöthige grössere Quantität des Gases vor der Vorlesung aufsammeln zu lassen und nur einzelne Cylinder während derselben zu füllen, um damit die Haupteigenschaften des gewonnenen Gases zur Feststellung seiner Identität constatiren zu können.

Entwickelungsgefässe, welche mit ungewogenen Mengen fester Körper, wie Braunstein, Schwefeleisen, Kupferspähnen etc. beschickt werden, entleert man nie vollständig nach dem Gebrauch, sondern giesst nur die Flüssigkeit weg und spült den festen Rückstand mit Wasser ab. Solche Apparate werden einfach mit dem chemischen Symbol des betreffenden Products bezeichnet, also mit SO_2, NO, Cl, H_2S etc. Ganz ähnlich wird es mit der Etiquettirung von öfter zu gebrauchenden Chlorcalciumröhren u. s. w. zu halten sein.

Bei weniger beschränkten Mitteln und Räumlichkeiten ist es sehr bequem, statt eines einzigen zu verschiedenen Versuchen anzuwendenden Apparates (Gasentwickelungskolbens z. B.) deren mehrere zu besitzen, von welchen jeder allein einem Versuche dienen und darum mit den nöthigen Glasröhren und zugehörigen Apparaten zusammen aufbewahrt werden soll. Dies gewährt den Vortheil, dass man sämmtliche Apparate nach den Elementen resp. nach der Benutzung in den Vorlesungen wohlgeordnet in passenden Schränken aufstellen und hierdurch dem Vorlesungsassistenten viel Mühe sparen kann. Derselbe hat dann nicht nöthig, erst die zu einem Experiment nöthigen Theile des Apparats zusammenzusuchen, sondern stellt nur den complet vorräthigen Apparat auf den Experimentirtisch und setzt ihn zusammen.

Die gebrauchten Apparate und alle dazu gehörigen Röhren etc. sind nach der Reinigung wieder an ihrem gemeinsamen Platz aufzubewahren; etwa zerbrochene Gefässe, Röhren u. s. w. müssen vorher durch neue ersetzt werden, denn nur wenn dies sofort geschieht, kann man die zerbrochenen Gegenstände durch an Grösse und Gestalt ähnliche ersetzen. Wartet man damit bis zum späteren abermaligen Gebrauch des Apparates, vielleicht bis zum nächsten Jahre, so wird es sich öfter ereignen, dass die alsdann ausgewählten Ersatzgegenstände nicht die richtige Grösse u. s. w. haben und dass in Folge dessen durch Ueberschäumen des Gefässinhalts oder aus einem ähnlichen Grunde das Experiment misslingt.

Die zur Zusammensetzung der Apparate nöthigen Glasröhren sollten soviel nur immer möglich einerlei Dicke besitzen, damit die durchbohrten Kautschukstopfen und die Kautschukverbindungsschläuche überall passen. Glasröhren von 6 bis 8 mm Dicke und nicht zu geringer Wandstärke sind fast für alle Versuche am geeignetsten, nur in wenigen besonderen Fällen müssen Röhren von grösserer Weite verwendet werden.

Die scharfen Ränder an den Schnittflächen der Glasröhren sollten stets abgerundet werden, was am raschesten durch Reiben mit etwas Smirgelpapier geschieht; das Rundschmelzen führt bei dünnen Röhren auch bald zum Ziel, dickere Röhren springen leicht und müssen langsam angewärmt und gut gekühlt werden.

Kautschukstopfen sind fast ausnahmlos den Korkstopfen vorzuziehen und halten sich doch immerhin selbst bei verhältnissmässig

häufigem Gebrauch eine Reihe von Jahren. Der höhere Preis des Kautschuks macht sich durch die Sicherheit, stets festschliessende Apparate zu besitzen, vielfach bezahlt.

Von Kautschukwaaren, Stopfen wie Röhren, kaufe man nie einen grösseren Vorrath, als etwa für den Bedarf von ein bis zwei Jahren nöthig ist, denn der Kautschuk verdirbt auch beim Nichtgebrauch; er wird bekanntlich je nach Alter und Qualität bei mehrjährigem Lagern hart und spröde, erhält eine Menge feiner Risse und ist dann nicht mehr zu einem luftdichten Verschluss zu gebrauchen.

Die Schläuche aus schwarzer und rother Gummimasse lassen sich mitunter, wenn sie hart geworden sind, durch vorsichtiges Ziehen und Dehnen wieder elastisch machen; sie sind aber ebenso — vielleicht noch mehr — als die grauen oder mit Hanfgeweben versehenen Kautschukröhren dem Sprödewerden unterworfen.

Da Kautschukschläuche im Allgemeinen rascher verderben als Stopfen desselben Materials, so erscheint es zweckmässig, die Schlauchverbindungsstücke nicht an den gebrauchten Apparaten bei der Aufbewahrung zu belassen, sondern stets wieder abzunehmen und anderweit zu benutzen. Bei ganz selten, vielleicht nur einmal im Jahre, gebrauchten Apparaten können auch Korkstopfen verwendet werden, bei Entwickelungskolben für Chlor, Schwefelwasserstoff u. s. f. sind aber jedenfalls Kautschukstopfen zu benutzen.

Die Art der Aufstellung der Apparate auf dem Experimentirtisch kann von zweierlei Absichten geleitet werden; entweder ordnet man die Apparate nach einer gewissen Symmetrie, um ein gefällig aussehendes Arrangement zu erzielen, oder man stellt sie in der Reihenfolge, etwa von links nach rechts, wie sie gebraucht werden. In beiden Fällen sind manchmal durch die vielleicht in den Tisch eingelassenen pneumatischen Wannen oder die zu benutzende Wasserleitung einzelne Ausnahmen unvermeidlich.

Die zuletzt genannte Aufstellungsart hat für den Docenten den Vortheil, dass er beim Anblick des nächstfolgenden Apparates in vielen Fällen auch an das zunächst zu besprechende Thema erinnert wird.

Präparate und Reagentien, welche in der Vorlesung benutzt resp. vorgezeigt werden sollen, stellt man an einen Platz des Tisches, wo sie beim Experimentiren nicht hinderlich sind. Die Präparate sind jedenfalls nach Elementen zu ordnen, im Falle mehrere derselben in einer Stunde besprochen werden sollen, und ausserdem nach der Reihenfolge, in welcher dies geschieht.

Wenn möglich verwende man Präparatengläser von gleicher oder ähnlicher Form; die Gläser, deren Korkstopfen mit übergreifenden Holzdeckeln versehen sind, verbinden ein gefälliges Aeussere mit billigem Preis. Feinere Präparate besitzt man meist nur in geringer Menge und schliesst sie dann, um dem Präparat eine grössere sichtbare Oberfläche

zu geben, in enge, cylinderförmige Gläschen ein, deren Glasstopfen luftdicht aufgeschliffen sind.

Die Etiquetten der Präparatengläser sollten gleichfalls nicht durch verschiedene Form oder Verzierung, sondern nur in der Grösse verschieden sein, damit die ganze Präparatensammlung ein gefälliges, wohl geordnetes Ansehen besitzt.

Die in einer Vorlesung nöthigen Reagentien sind ebenso wie die Präparate auf den Experimentirtisch zu stellen und nach der im Laboratorium allgemein üblichen Reihenfolge zu ordnen.

Reagentien, von welchen in der Vorlesung voraussichtlich viel gebraucht wird, sollten stets noch in besonderen Reserveflaschen vorhanden sein; in dem Vorbereitungsbuch muss dann jedenfalls eine hierauf bezügliche Bemerkung aufmerksam machen.

Bei wenig gebrauchten Reagentienflaschen, sowie bei Gefässen mit Kali- oder Natronlauge, Siliciumfluorwasserstoff, Wasserglas, Kalium- oder Natriumcarbonat, Kalium-, Natriumsulfid etc., deren eingeschliffene Glasstopfen [1]) oft sehr fest stecken, ist stets vor der Vorlesung der Stopfen zu lüften, sonst kann es sich leicht ereignen, dass man beim Gebrauch des Reagenzes zur ultima ratio, dem Halsabschlagen, genöthigt ist, während es bei genügender Zeit durch die Seite 30 angegebenen Manipulationen fast stets gelingt, die Stopfen auf unschädlichere Art zu lüften.

An bestimmtem Platze des Experimentirtisches sind die häufiger gebrauchten Kolben, Bechergläser, Schalen, Mörser, Reagirkelche und Spritzflaschen aufzustellen, daneben die Gestelle mit Reagirröhrchen und Trichtern, in welchen sich fertige Filter befinden. Glasstäbe mit rundgeschmolzenen Enden stellt man zweckmässig in einen Fusscylinder, desgleichen die als Fidibus dienenden sogenannten Lampenhölzchen.

Wie weit sich die Thätigkeit des Assistenten während der Vorlesung erstrecken soll, darüber lässt sich nur die eine allgemeine Regel aufstellen, der Assistent suche soviel als möglich dem Professor in die Hände zu arbeiten. Die Art und Weise, diese Aufgabe zu lösen, ist eine rein individuelle Sache; mancher Professor führt die Versuche gern selbst aus und verlangt dann ausser der gehörigen Vorbereitung der Experimente vorzugsweise nur die Handreichungen von Seiten des Assistenten, ein anderer zieht es vor, um in seinem Vortrag nicht gestört zu werden, den Assistenten häufig die Versuche ausführen zu lassen; dagegen wünschen manche Docenten, dass das Experiment vom Assistenten zur rechten Zeit begonnen und nur so weit geführt wird, dass die betreffende Erscheinung dann gezeigt werden kann, wenn im Vortrage von ihr die Rede ist u. s. f.

---

[1]) Statt der Glasstopfen sind für die genannten Gefässe Kautschuk- oder auch wohl Korkstopfen zu empfehlen, nur ist das Aussehen der Flaschen dann weniger gleichmässig.

Der angehende Assistent muss also bemüht sein, sich möglichst rasch in die Verhältnisse zu finden, das zu thun, was von ihm erwartet wird, auch ohne dass der Professor nöthig hat, stets erst mit Worten oder Geberden seinen Wunsch auszudrücken.

Folglich ist fortwährende Achtsamkeit auf den Vortrag des Docenten durchaus nöthig und es macht den allerschlechtesten Eindruck, wenn der Assistent an andere Dinge denkend erschreckt zusammenfährt, sobald von ihm eine Hülfeleistung begehrt wird.

Mechanische Operationen.

Der Chemiker muss unbedingt praktisches Geschick besitzen und sich die Handgriffe aneignen, welche zur Zusammenstellung der Apparate und Ausführung der Experimente nöthig sind. Wenn sich dies auch nur durch eigene Uebung erreichen lässt, so werden nachfolgende kurze Angaben wohl Manchen hierin unterstützen können und ihn davor behüten, stets erst durch Schaden klug zu werden.

1. Behandlung der Glasgefässe.

Da die meisten chemischen Processe in Glasgefässen vorgenommen zu werden pflegen, so ist auf die Behandlung derselben die gehörige Rücksicht zu nehmen.

Zu Reactionen, bei welchen keine Erwärmung nöthig ist, eignen sich weinglasähnliche Reagirkelche, Fig. 13, von 10 bis 15 cm Höhe ganz besonders, da selbst geringe Flüssigkeitsmengen den unteren engen Theil des Gefässes ausfüllen und somit dem Auge gut sichtbar werden.

Fig. 13.



Das leichte Zerspringen des Glases bei ungleichmässiger oder zu rascher Erwärmung ist wohl eine der häufigsten Ursachen des Misslingens der Experimente und in dieser Beziehung ist vor Allem beim Erhitzen von Glasgefässen Geduld anzurathen; man verliere lieber durch allmähliges Anwärmen ein wenig Zeit, als durch zu rasche Temperatursteigerung Glas nebst Inhalt.

Zum Kochen von Flüssigkeiten bedient man sich der Kolben (Kochflaschen), Bechergläser, Retorten und Glas- resp. Porcellanschalen; für kleine Quantitäten auch der Probir- (Reagenz-) Röhrchen und Uhrgläser.

Die erstgenannten Glasgefässe sind nie über directem Feuer zu erhitzen, weil das Risico zu gross und der Zeitgewinn verhältnissmässig zu unbedeutend ist; man bedient sich daher stets eines engmaschigen Netzes von Eisen- oder besser Messingdraht, welches über die Flamme gedeckt

wird und dem Glasgefäss als Unterlage dient. Beim Anwärmen verfahre man langsam, bewege die Flamme oder das Gefäss manchmal hin und her und wische an letzterem den Beschlag von condensirtem Wasserdampf ab. Nie erhitze man in einem Glasgefäss so wenig Flüssigkeit, dass Theile des Bodens, welcher oft in der Mitte nach oben gewölbt ist, oder der Wandung ohne von Flüssigkeit bespült zu sein, der Flamme oder ihren heissen Gasen so ausgesetzt sind, dass die Glaswände stellenweise eine höhere Temperatur wie der Inhalt des Gefässes annehmen können. Ist dies dennoch geschehen, so bewege man das Gefäss nicht eher, bis sich die überhitzten Stellen nach Wegnahme der Wärmequelle wieder abgekühlt haben. — Bei lebhaftem oder stossweisem Kochen der Flüssigkeit lasse man keinen Glasstab in derselben stehen, damit der Boden des Gefässes nicht durch seine Stösse zerbrochen wird.

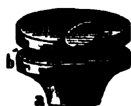
Erhitzen mit Gaslampen. Die so äusserst bequemen Bunsen'schen Gasbrenner gestatten eine sehr leichte Regulirung ihrer Hitze ausser durch Drehen des Gaszuführungshahns, noch ganz besonders durch theilweises Absperren der Luftzuströmungsöffnungen. Man hüte sich ja Gaslampen, deren Flammen in Folge von übergrosser Luftaufnahme brausen oder rauschen, selbst mit Drahtnetz zum Erhitzen von Glasgefässen zu verwenden, denn letztere springen dann fast stets; durch Zudrehen des Luftschiebers gebe man der Flamme anfangs eine schwachleuchtende Spitze und man wird sicher sein, dass das Anwärmen auf eine langsame und ungefährliche Weise geschieht. Ist das Gefäss einmal heiss, so kann diese Vorsichtsmaassregel wegfallen.

Statt Drahtnetzen, welche sehr rasch durchbrennen, werden öfters dünne Eisenplatten verwendet, doch führen diese einen ziemlich beträchtlichen Wärmeverlust herbei und schmiegen sich nicht an die Formen des Glasgefässes an, wie die Metallgeflechte, welche hierdurch eine gleichmässigere Vertheilung der Wärme auf eine grössere Oberfläche des Gefässes bewirken. Auch quadratisch- oder rund-geschnittene Stücke von dünnem Eisenblech, die oben mit einem Drahtnetz überspannt sind, eignen sich sehr, besonders zu analytischen Arbeiten; das Erhitzen ist viel sicherer, doch dauern in Folge des Wärmeverlustes die Operationen länger wie bei Anwendung des einfachen Drahtgewebes. Dem raschen Verbrennen der Drahtnetze lässt sich sehr dadurch vorbeugen, dass man es vermeidet, dieselben auch nur kurze Zeit unbenutzt in der Flamme zu lassen; man gewöhne sich daher, mit dem Gefäss auch gleichzeitig die Lampe zu entfernen. Statt des theueren Messinggewebes, wie es die Magazine für chemische Geräthschaften führen, kann man sich auch oft auf viel billigere Weise Messingdrahttuch aus Papierfabriken verschaffen, welches zwar etwas feiner ist wie dasjenige der chemischen Magazine, dafür aber als Abfall einen sehr viel geringeren Werth hat.

Um grössere Glaskolben, Porcellanschalen u. s. w. zu erhitzen, ist es zweckmässig, der Flamme eine etwas grössere Ausdehnung zu geben,

damit nicht an einer einzigen Stelle des Gefässes allzu starke Erhitzung eintritt. Dies kann durch tieferes Einhängen Desselben in die Flamme bewirkt werden. Häufig benutzt man auch die Flammenausbreiter Fig. 14, welche auf die Mündung des Bunsen'schen Brenners aufgesetzt werden. Die Vorrichtung ist aus Eisen und besteht aus der Hülse *a*, welche in eine durchbohrte Platte *b* mündet und einer oberen gleichfalls in der Mitte mit einem (etwa 1 cm Durchmesser besitzenden) Loch versehenen oberen Platte, die durch einige Stifte von der unteren Platte in einem Abstand von 1 bis 2 mm entfernt gehalten wird. Die Oeffnung der oberen Platte kann durch den Schieber geschlossen werden.

Fig. 14.



Dem austretenden Leuchtgas ist in diesem Falle nur der Ausweg zwischen den beiden Platten gestattet und die Flamme nimmt deshalb eine tulpenartige Form an. Will man wieder die ursprüngliche spitze Flamme herstellen, so öffnet man einfach den leicht beweglichen Schieber.

Das Erhitzen auf Sandbädern (mit trockenem Sand gefüllten eisernen Schalen) lässt eine sehr gleichmässige Erwärmung zu und ist insofern sicherer wie die Anwendung des Drahtgewebes, gestattet aber keine rasche Regulirung der Hitze und wird öfters dadurch, dass die strahlende Wärme des Sandes die nicht von Flüssigkeit bespülten Glaswände überhitzt, zur Ursache des Zerspringens der Gefässe.

Probir- oder Reagenzröhrchen sind stets direct in der Flamme zu erwärmen, indem man anfangs das Röhrchen zwischen den Fingern dreht und so seine Wände ringsum von derselben bespülen lässt. Als Halter ist ein sehr bequemer Holzgriff zu empfehlen, den man, wenn nöthig, auch leicht von jedem Schreiner anfertigen lassen kann (Fig. 15). Er besteht aus zwei scheerenartigen Theilen, von welchen der kürzere mit einer Höhlung versehen ist, die als Pfanne für die Erhöhung des anderen Schenkels dient und hierdurch eine gelenkartige Bewegung ermöglicht. Mittelst eines Gummiringes, der aus einem schmalen Schlauchabschnitte besteht, werden die Klammerenden fest gegen einander gepresst und öffnen sich nur durch einen Druck auf das hintere Ende des kürzeren Armes, um das Einschieben des Probirrohres zu gestatten.

Fig. 15.



Fig. 16.



Uhrgläser erhitzt man am bequemsten über einer kleinen leuchtenden Gasflamme, deren Brenner an einem eisernen Stativchen angebracht ist, an welchem sich auch der verschiebbare Trägerarm für das Uhrglas befindet (Fig. 16).

Längere Glasröhren, welche zum Glühen gebracht werden sollen, sind im Lampenofen zu erhitzen. Für Vorlesungszwecke sind die bei der Elementaranalyse benutzten Verbrennungsöfen fast stets zu gross und darum unbequem, ich empfehle daher kürzere Oefen zu verwenden, welche sich von den einfachen Bunsen'schen Verbrennungsöfen ausser durch die geringere Lampenzahl ganz besonders dadurch unterscheiden, dass die erste und letzte Lampe sich dicht an der Seitenwand befindet und dass keinerlei Schraubenköpfe etc. ausserhalb dieser Wände hervorragen, damit zwei oder mehrere solcher Lampenöfen an einander gereiht statt eines grossen Ofens benutzt werden können. Die Zufuhr des Leuchtgases hat dann in der Mitte der Röhre zu geschehen, auf welcher die Brenner aufgesetzt sind. Ueber letzterem in passender Höhe ruht eine eiserne Rinne, welche mit Asbest ausgelegt ist und der zu erhitzenden Glasröhre als Unterlage dient. Die Rinne muss an mehreren Punkten unterstützt und wegnehmbar sein, letzteres, damit Porcellanröhren den directen Flammen ausgesetzt werden können.

Was die Grösse der Lampenöfen betrifft, so dürfte man mit einem zu 6 Lampen (circa 19 cm lange Heizfläche) und einem zu 10 Lampen (etwa 31 cm lange Heizfläche) vollkommen ausreichen, da beide dicht an einander gestellt einen genügend langen Ofen (16 Lampen mit etwa 50 cm langer Heizfläche) zusammensetzen.

2. Glasschneiden, -biegen und -blasen.

Leicht- und schwerschmelzbare Glasröhren bietet der Handel; die letztgenannten verwendet man nur für solche Producte, welche einer höheren Temperatur ausgesetzt werden sollen, während Röhren aus leichtschmelzbarem Material für gewöhnliche Zwecke immer vorzuziehen sind, da sie sich viel leichter vor der Lampe bearbeiten, biegen und aufblasen lassen als andere.

Glasschneiden. Dünne Glasröhren oder -stäbe feilt man, um sie zu zerschneiden, mit einer dreikantigen englischen Feile an und veranlasst durch gelindes Ziehen oder Biegen den Bruch an der verletzten Stelle. Bei weiten und kurzen Röhren muss ringsum gefeilt werden, worauf man die entstandene Rinne durch rasches Hin- und Herziehen eines darum geschlungenen Wollenfadens stark erhitzt und alsdann das Glas durch rasche Abkühlung mit einer nassen Schnur zum Springen bringt.

Sprengkohle. Weniger umständlich und wohl ebenso sicher ist es, eine zugespitzte glühende Holzkohle (oder eine stets spitz brennende sogenannte Sprengkohle) auf die Rinne zu halten und durch Anblasen zu starkem Glühen anzufachen. Fast immer erhält man auf diese Weise

einen Sprung, der sich durch die Kohle nach der gewünschten Richtung fortleiten lässt. Ist das Glas sehr dünn, so entsteht der Sprung manchmal nur schwierig, sicher aber, wenn die erhitzte Stelle mit einer nassen Feile bestrichen wird.

Sprengflämmchen. Sehr bequem ist es, zur Erhitzung der angefeilten Stelle statt der glühenden Kohle ein ganz kleines Gasflämmchen zu benutzen, als dessen Brenner eine Löthrohrspitze zu verwenden ist. Man halte das angefeilte Glas in der Weise in die Flamme, dass ihre Längsrichtung mit der Richtung des zu erzielenden Sprunges zusammenfällt. — Sehr leicht und sicher lässt sich auch ein bereits vorhandener Sprung mit Hülfe eines solchen Flämmchens beliebig weiter führen.

Die scharfen Ränder der abgesprengten Glasröhren veranlassen ein Ausbrechen derselben und erschweren auch das Ueberstreifen von Kautschukschläuchen bedeutend; man thut daher gut, stets die scharfen Bruchkanten durch Reiben mit etwas Smirgelpapier oder mit Hülfe einer zarten Feile abzustumpfen, oder bei dünnen Röhren durch Erhitzen in einer Flamme rund zu schmelzen.

Zum Schneiden von Glasplatten dient bekanntlich der in einen Halter gefasste Glaserdiamant, welchen man so über die Glasfläche mit gelindem Drucke hinzieht, dass ein reiner Schnitt entsteht; man verwendet aber auch Glasschneidemesser aus sehr hartem Stahl, die längs des die Schnittlinie bezeichnenden Lineals mit starkem Drucke geführt werden. Als Unterlage ist eine harte und ebene Fläche auszuwählen, damit die Glasplatte nicht zerdrückt wird. — Solche Messer zum Glasschneiden finden sich jetzt billig im Handel (circa 1 Mark), sie sind aber nicht alle gut. — Durch Abschleifen, leichter aber durch Reiben mit Smirgelpapier entfernt man die scharfen Ränder der geschnittenen Platten.

Das Biegen von Glasröhren, eine der gewöhnlichsten Arbeiten bei der Zusammensetzung von Apparaten, ist bei engen Röhren eine sehr leichte Sache, denn man hat nur nöthig dieselben nach dem Anwärmen so lange langsam drehend in eine Gas- oder Weingeistlampe zu halten, bis die Röhre weich geworden ist und sich biegen lässt. Wurde nur eine kurze Strecke erhitzt, so findet beim Umbiegen immer ein Einsinken der Glaswände und somit eine Verengerung der Röhre statt. Dies wird dadurch vermieden, dass man das Erhitzen auf eine grössere Strecke ausdehnt und dabei die concav werden sollende Stelle stärker erwärmt. Sollte dennoch ein Einsinken stattgefunden haben, so lässt sich durch schwaches Aufblasen etwas nachhelfen. Zuletzt lässt man, besonders dickere Röhren, dicht anrussen, was wegen des langsamen Abkühlens von Wichtigkeit ist, denn alle rasch gekühlten Glaswaaren springen leicht bei eintretendem Temperaturwechsel. — Statt der Bunsen'schen Lampen ist die Anwendung einer leuchtenden breiten Gasflamme, wie sie die Fledermaus- oder Fischschwanzbrenner liefern, sehr zu empfehlen, denn man kann mit ihrer Hülfe ein sehr grosses Stück

der Röhre gleichzeitig erweichen, und weil sich somit die Biegung auf eine längere Strecke vertheilt, so sind scharfe Biegungen und Einsenkungen nicht zu befürchten.

Fingerdicke Röhren, oder solche von noch bedeutenderer Weite lassen sich nach diesem Verfahren nur schwierig biegen, weil die Hitze nicht ausreicht, oder die erweichte Fläche zu klein ist; man füllt sie deshalb, jedoch nicht zu fest, mit grobkörnigem, staubfreiem Sand und erhitzt in Holzkohlenfeuer. Dabei werden die Ränder der Röhre verkorkt oder durch knetbaren Thon geschlossen, damit der Sand nicht herausfallen kann; der Verschluss darf aber kein luftdichter sein, denn die durch die Hitze ausgedehnte Luft in der Röhre muss austreten können. War der verwendete Sand zu fein, so gestattet er oft der Luft keinen Ausweg und die Röhre wird dann an einzelnen Stellen aufgeblasen und somit verdorben.

Ausziehen der Glasröhren. Soll eine Glasröhre zu einer feinen Spitze ausgezogen werden, so erhitzt man sie so lange unter Umdrehen in der Flamme, bis sie sich bei mässiger Kraftanwendung in zwei Theile auseinander ziehen lässt. Je stärker erhitzt und je rascher ausgezogen wurde, um so feiner ist der entstandene Glasfaden, der alsdann an der passenden Stelle abgebrochen wird. — Will man eine schlanke, allmälig sich verjüngende Spitze herstellen, so muss ein grösserer Theil der Röhre erhitzt werden, denn je kleiner die erweichte Stelle ist, um so kürzer wird die Spitze. Nachdem der Glasfaden an der geeigneten Stelle abgebrochen oder besser mit der Scheere abgeschnitten ist, kann man durch Rundschmelzen die Ränder der Oeffnung verstärken und auch letztere beliebig verengern.

Soll eine Röhre zugespitzt werden, ohne dass sie an Länge abnimmt, so schmilzt man ein anderes Glasstückchen an das betreffende Röhrenende, erhitzt letzteres stärker und zieht es zu einer Spitze aus, indem man das angeschmolzene Glasstück als Handhabe benutzt.

Wenn die Röhre an dem zugespitzten Ende nicht offen, sondern verschlossen sein soll, so hat man nur nöthig die feine Spitze einige Augenblicke drehend in die Flamme zu halten, bis sich die Oeffnung durch Zusammensinken der Wände geschlossen hat. Dabei häuft sich bei dicken Röhren in der Regel ein Glasknopf an, der beim Abkühlen leicht zerspringt; man entfernt ihn deshalb so viel als möglich dadurch, dass man wiederholt ein beliebiges, etwas erhitztes Glasstück an den weich geschmolzenen Knopf hält und die an ersterem hängenbleibende Glasmasse jedesmal in langem Faden abzieht.

Blasen von Glaskugeln. Soll eine Kugel am Ende einer Röhre hergestellt werden, so erhitzt man dasselbe unter stetem Umdrehen, bis die Oeffnung durch Zusammensinken der Wände sich von selbst geschlossen hat und drückt die Röhre mit ihrem glühenden Ende auf eine Holz-

unterlage etwas auf. Dies wird so oft wiederholt, bis die genügende Glasmasse vorhanden ist, dann erhitzt man wiederum gleichmässig und bläst ausserhalb der Flamme das verschlossene Ende zu einer Kugel auf. Soll dieselbe nicht gerade sehr klein bleiben, so darf man anfangs nicht stärker blasen, sondern muss die Kugel mehrmals wieder drehend in die Flamme halten und von Neuem aufblasen, bis sie endlich die gewünschte Grösse erreicht hat. Ist diese im Verhältniss zur Röhrenweite einigermaassen beträchtlich, so darf das erweichte und zur Kugel zu verwendende Röhrenstück nicht zu kurz sein, damit die Kugelwände die genügende Stärke erhalten.

Wenn eine Kugel in der Mitte der Röhre aufgeblasen werden soll, so verschliesst man das eine Ende der letzteren luftdicht (dies geschieht durch Zuschmelzen oder mittelst eines Stopfens), erhitzt die Stelle, an der die Kugel verlangt wird und sammelt durch Zusammenschieben der beiden Röhrentheile und Erweichen eines grösseren Röhrenstückes so viel disponibele Glasmasse an, dass dieselbe beim Aufblasen eine Kugel von der erforderlichen Wandstärke liefert.

Ansetzen von Glasröhren. Eine nicht ganz leichte Arbeit ist das Ansetzen von Glasröhren; Hauptbedingung dabei ist, dass beide Röhrenstücke von derselben Glassorte und von gleicher Weite sind und glatt abgeschnittene Ränder haben. Das eine Röhrenstück wird am äusseren Ende verschlossen und die beiden an einander zu schmelzenden Enden sind so lange gleichzeitig zu erhitzen, bis sie recht weich geworden sind, worauf man sie ausserhalb der Flamme gegen einander presst. Die Vereinigungsstelle wird nun wieder erhitzt und etwas aufgeblasen, dann lässt man sie wieder ein wenig zusammensinken und zieht und drückt die beiden Röhrenstücke so lange von- und gegeneinander, bis ihre Glasmassen sich vollständig vereinigt haben und die Zusammensetzungsstelle nicht mehr zu erkennen ist. — Langsames Abkühlen des erhitzt gewesenen Glases ist für die Dauerhaftigkeit der Arbeit ganz besonders wichtig.

Bei allen diesen Operationen muss das Glas langsam angewärmt, sehr häufig, beinahe fortwährend, in der Flamme gedreht werden, damit die Erhitzung eine gleichförmige ist.

Nach vollendeter Arbeit darf man das Glas, wenn es einigermaassen dick ist, nicht geradezu aus dem Feuer nehmen und kalt werden lassen, sondern muss allmählig abkühlen, indem man die erhitzte Stelle in der Spitze der leuchtend gemachten Flamme hin- und herbewegt und dicht berussen lässt. Ist die Flamme entfernt, so schützt die Russdecke das Glas vor allzu rascher Erkaltung.

Dass man heisse Glasgegenstände nicht auf kalte Metall- oder Steinunterlagen legen darf, ist wohl selbstverständlich.

3. Bearbeitung des Korks und Kautschuks.

Um für die betreffenden Apparate vollkommen luftdicht schliessende Korkstopfen zu erhalten, werden diese mittelst einer Korkpresse oder -zange gepresst oder mit einem Holzstück so lange gelinde geschlagen, bis sie weich geworden sind.

Ist der Kork zu gross für die betreffende Oeffnung, so kann man ihn mit Hülfe eines scharfen Messers, das durch den Kork mehr gezogen wie gedrückt wird, allmählig dünner schneiden, zuletzt aber stellt man mit einer flachen Raspel oder Feile eine glatt abgerundete Oberfläche her.

Zum Durchbohren der Stopfen dient ein kleiner Handbohrer oder ein glühender Draht; die entstandene Oeffnung wird durch eine runde Feile (sogenannter Rattenschwanz) nach Bedürfniss erweitert. Leichter und rascher gelangt man aber zum Ziel bei Verwendung der im Handel vorkommenden Korkbohrersätze, welche aus einer Sammlung dünner Metallröhrchen bestehen, deren Ränder an der einen Seite zugeschärft sind. Man wählt ein Röhrchen aus, das wenig enger ist wie die in den Kork zu schiebende Glasröhre und drückt dasselbe unter drehender Bewegung in den Kork hinein. Das hintere Ende des Blechröhrchens trägt eine seitliche Oeffnung, durch welche ein Stab geschoben werden kann, der als Handhabe beim Drehen dient. Man bohrt so einen Cylinder aus der Mitte des Korks heraus, der sich häufig selbst zum Verschliessen enger Röhren u. s. w. eignet.

Zum Bohren von Kautschukstopfen befeuchte man Korkbohrer und Feile mit Terpentinöl oder Natronlauge und verfahre sonst wie bei Kork angegeben. Die Arbeit ist schwieriger wegen der Zähigkeit des Kautschuks.

4. Entfernung festsitzender Glasstopfen.

Um Glasgefässe, deren eingeschliffene Glasstopfen nicht abgenommen werden können, zu öffnen, kann man je nach der Ursache des Festsitzens verschiedene Manipulationen anwenden. Ist der Stopfen durch Incrustation von Salzen etc. festgehalten, so giesst man einen Tropfen Wasser auf denselben und lässt dieses allmählig in den Hals des Gefässes eindringen. Dies führt bei Gefässen, welche Laugen oder Alkalicarbonate enthalten, fast stets nach einiger Zeit zum Ziele. — Bei anderen Flaschen erwärmt man vorsichtig (!) den Hals, um diesen hierdurch weiter zu machen, oder beklopft den oberen Theil des Stopfens mit einem hölzernen Hammer. Als sehr probat kann ich empfehlen, ein doppeltes Tuch um den Stopfengriff zu legen und ihn so vorsichtig in einen Schraubstock einzuspannen. Dann packt man das mit einem Tuch umwundene Gefäss und versucht es mit mässiger Kraftanstrengung zu drehen. In weitaus den meisten Fällen gelingt diese Manipulation. Bei sehr hartnäckig festsitzenden

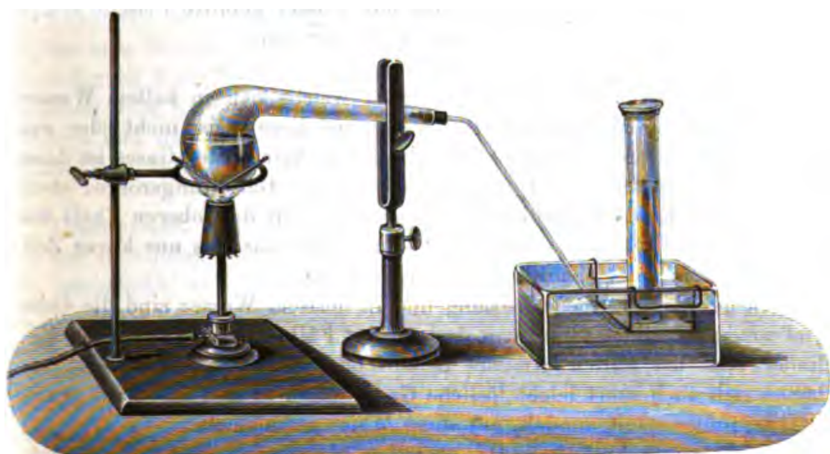
Stopfen taucht man das Gefäss umgekehrt in Wasser oder concentrirte Salzsäure, um dadurch von oben und unten die den Stopfen verkittende Substanz aufzulösen. Nach einigen Stunden oder Tagen lässt sich dann oft der Stopfen herausdrehen.

5. Auffangen von Gasen.

Je nach den Eigenschaften der Gase bedient man sich verschiedener Vorrichtungen, um sie in reinem Zustand aufzusammeln.

In Wasser unlösliche oder schwerlösliche Gase werden in der Weise aufgefangen, dass man das Gasleitungsrohr in ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Gefäss, die sogenannte pneumatische Wanne, Fig. 17

Fig. 17.



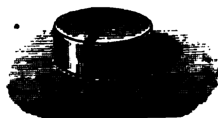
treten lässt. Die Gefässe, Flaschen oder Cylinder, welche das Gas aufnehmen sollen, werden völlig mit Wasser gefüllt, verschlossen und mit der Oeffnung nach unten in die Wanne getaucht. Aus dem umgestürzten Gefäss fliesst nichts aus, wenn unter Wasser der Kork weggenommen wird. Bringt man jetzt die Oeffnung der Gasleitungsröhre direct unter den Cylinder etc., so steigen die Gasblasen in demselben in die Höhe und verdrängen nach und nach alles Wasser aus ihm. Hierauf wird, wiederum unter Wasser, der Kork aufgesetzt und das mit Gas gefüllte Gefäss aus der Wanne herausgehoben. Ist der Hals desselben zu weit, als dass man leicht einen passenden Kork fände, so lässt sich die Oeffnung des vollständig mit Wasser gefüllten Cylinders mit einer feuchten Lederscheibe, über welche eine Glasplatte gedeckt wird, bequem verschliessen. Sind die eingeschlossenen Gase nicht zum sofortigen Gebrauch bestimmt, sondern sollen sie einige Zeit aufbewahrt werden, so verschliesst man

sorgfältig und stellt die umgestürzten Gefässe so in einen mit Wasser gefüllten Behälter, dass der Kork vollständig untergetaucht ist.

Die pneumatische Wanne ist meist, wie auch aus Fig. 17 ersichtlich, mit einer mehrfach durchlöcherten, verschiebbaren Brücke versehen, einem Blechstreifen, auf welchem die mit Wasser gefüllten Cylinder umgekehrt aufgestellt werden. Durch die Löcher der Brücke, die vom Wasser einige Finger hoch überdeckt sein muss, lässt man die Gasleitungsröhre eintreten und hat somit nicht nöthig, das Gefäss während der Aufsammlung des Gases mit der Hand festzuhalten.

Wenn enghalsige Flaschen mit Gas gefüllt werden sollen, welche umgekehrt auf der Brücke nicht von selbst stehen bleiben, so kittet man mit Siegellack einen Korkstopfen auf den Boden der Wanne und macht für die Gasleitungsröhre einen Einschnitt in den Kork (Fig. 18); die mit Wasser gefüllte Flasche stülpt man alsdann über letzteren.

Fig. 18.



In Wasser lösliche Gase. Gase, welche sich in kaltem Wasser in beträchtlicher Menge lösen, lassen sich auf diese Weise nicht oder nur mit grossem Verlust aufsammeln; rasche Entwickelung des Gases ist dann Hauptsache, ausserdem ist es zweckmässig, die Gasleitungsröhre, etwa durch einen Kautschukschlauch verlängert, bis in den oberen Theil des umgestürzten Cylinders reichen zu lassen, damit das Gas nur kurze Zeit das Wasser in einzelnen Blasen zu passiren hat.

In gesättigter Kochsalzlösung und in heissem Wasser sind die Gase viel weniger löslich; wenn man deshalb zur Füllung der Wanne und Cylinder statt des kalten Wassers heisses oder Salzlösung anwendet, so lassen sich auch sonst leicht lösliche Gase, sofern es sich nicht um quantitative Genauigkeit handelt, auf diese Weise aufsammeln.

In Wasser sehr lösliche Gase werden über Quecksilber aufgefangen, ebenso solche, die trocken erhalten werden sollen. Man benutzt dazu wegen des hohen Preises des Quecksilbers möglichst praktisch eingerichtete Porcellanwannen, welche schon bei geringer Füllung genügenden Raum zum Eintauchen der Gefässe bieten.

Man beachte, dass das Quecksilber, je nach der Tiefe, in welche die Gasleitungsröhre reicht, einen sehr bedeutenden Druck im Gasentwickelungsapparat verursacht und versehe eventuell die an letzterem etwa vorhandene Trichterröhre mit einer doppelten Biegung, welche mit Quecksilber gefüllt wird, oder verlängere sie so, dass eine genügend hohe Flüssigkeitssäule aufsteigen kann, um dem verdrängten Quecksilber in der Wanne das Gleichgewicht zu halten.

Das benutzt gewesene Quecksilber erhält man für gewöhnliche Zwecke (zum Auffangen von Gasen z. B.) wieder genügend rein und trocken, wenn man es durch einen mit sehr enger Ausflussspitze versehenen Glastrichter in die Aufbewahrungsflasche giesst. — Alles Wasser

bleibt im Trichter zurück, dessen Oeffnung das letzte Quecksilbertröpfchen verschliesst.

Specifisch leichte Gase. Gase, die viel leichter wie die Luft sind, kann man auch dadurch auffangen, dass man das Gasleitungsrohr vertical aufwärts bis auf den Boden des umgekehrten und mit Luft gefüllten Gefässes reichen lässt. Das leichtere, in nicht zu langsamem Strom eintretende Gas verdrängt alsdann die Luft von oben nach unten in dem Cylinder; dass dies vollständig geschehen ist, erkennt man an dem Erlöschen glimmender, in die Gefässmündung gehaltener Hölzchen oder auf andere Weise, je nach der Natur des betreffenden Gases. Hierauf wird das Gefäss gut verschlossen und in der umgekehrten Stellung aufbewahrt.

Specifisch schwerere Gase sammelt man in ähnlicher Weise auf, nur bleibt das mit Luft gefüllte Gefäss aufrecht stehen und das durch die bis zum Boden reichende Leitungsröhre eintretende Gas verdrängt allmählig die Luft, indem es dieselbe emporhebt. Auch hierbei darf der Gasstrom kein zu langsamer sein, sonst geht viel Gas durch Diffusion verloren und das aufgesammelte wird nicht luftfrei. Das verschlossene Gefäss ist in aufrechter Stellung zu bewahren.

Gasometer. Soll das Gas in grösserer Quantität oder unabhängig von der Geschwindigkeit, mit welcher es der Entwickelungsapparat liefert, verwendet werden, so füllt man zunächst grössere Behälter damit an, aus denen es nach Belieben gewissermaassen abgezapft werden kann. Solche Gasbehälter, Gasometer genannt, können jedoch, weil sie in der Regel auf die Füllung mit kaltem Wasser angewiesen sind, nur für darin schwerlösliche Gase benutzt werden. Je nach der besonderen Bestimmung variirt die Grösse der Gasometer beträchtlich. Für die gewöhnlichen Versuche ist es bequem, eine kleinere Sorte und ein Paar grössere Gasometer, letztere für das Knallgasgebläse, verwenden zu können. Man reicht aber auch mit der mittelgrossen Sorte aus, da der Behälter ja nicht vollständig gefüllt zu sein braucht.

Die gewöhnlichste Art dieser Apparate besteht aus einem cylinderförmigen ringsum geschlossenen Gefäss von Kupfer- oder Zinkblech (Fig. 19 a. f. S.). Es besitzt nahe am Boden eine durch Kork verschliessbare Oeffnung *d* und seitlich an seinem oberen Ende eine mit Hahn versehene Ausströmungsröhre *e* für das Gas. Der Deckel des Behälters communicirt mit zwei Messingröhren, welche durch Hähne geschlossen werden können, mit einem weniger hohen, oben offenen Behälter aus Blech, in dessen Boden jene beiden Röhren einmünden. Die eine derselben, *a*, reicht bis fast zum Boden des unteren, grösseren Gefässes, während die andere Röhre nur bis in den oberen Deckel desselben führt. Eine ausserhalb angebrachte Wasserstandsröhre von Glas lässt die Höhe des Wassers und somit die noch vorhandene Menge des Gases erkennen.

Zur Füllung des Gasometers schliesst man die untere Oeffnung *d*, während alle übrigen Hähne offen bleiben und giesst in das obere Gefäss so lange Wasser, bis es aus der seitlichen Röhre *c* ausfliesst. Letztere wird hierauf geschlossen; man entfernt nun durch Nachgiessen von Wasser und öfteres Hin- und Herrütteln des Apparates die Luft möglichst vollständig, welche sich noch im oberen Theile von *B* befindet. Nun werden sämmtliche Hähne geschlossen und der Kork bei *d* weggenommen; dann schiebt man die etwas gekrümmte Gasleitungsröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit dem Entwickelungsapparat in leicht bewegliche Verbindung gebracht ist, durch die Oeffnung in das Innere des Gasometers. — In dem Maasse als die Gasblasen eintreten, fliesst das Wasser bei *d* aus, weshalb diese Operation an einem Orte vorzunehmen ist, wo dieses Abfliessen keine Unannehmlichkeiten verursacht (s. u.).

Fig. 19.



Ist so viel Wasser ausgetreten, dass sein Niveau nur noch wenig über *d* steht, so verschliesst man diese Oeffnung und die Füllung ist beendigt.

Wird das Ausströmungsrohr *e* nicht wie gewöhnlich unter dem Deckel, sondern an dessen mittlerem gewölbten Theile dicht neben der Röhre *b* angebracht, so hat dies den Vortheil, dass die atmosphärische Luft leicht vollständig aus dem Gasometer zu entfernen ist, und man das Gas bis auf einen minimalen Rest verbrauchen kann.

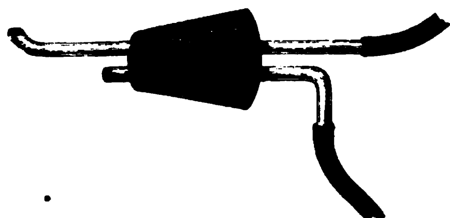
Von der Wasserfüllung her ist stets noch mehr oder weniger Wasser in der Gasausflussröhre *e* enthalten und muss vor Benutzung des Gasometers nach Oeffnung des Hahnes *a* durch momentanes Oeffnen des Hahnes *e* entfernt werden. Ein Theil des Wassers spritzt hierbei heraus, der Rest wird durch Einführen einer Federfahne oder eines gedrehten Fliesspapierfidibus beseitigt. — Die Versäumniss dieser Vorkehrung kann sich später bitter rächen, da beim Oeffnen des Hahnes *e* sofort Wasser in die angefügten Apparate gelangt und hierdurch in vielen Fällen ein Misslingen des beabsichtigten Versuchs eintritt.

Soll das Gas aus dem Gasometer ausströmen, so füllt man den oberen Behälter hoch mit Wasser, öffnet den Hahn der längeren Röhre *a* und alsdann den der Röhre *e*, an welche man mit Hülfe von Kautschukschläuchen nach Belieben Glasröhren, Brenner etc. ansetzen kann.

Wenn das Gas in Cylinder oder Flaschen übergefüllt werden soll, so stülpt man diese, vollständig mit Wasser gefüllt, in dem oberen theilweise gefüllten Behälter des Gasometers um, so dass ihre Oeffnung sich gerade über der Röhre *b* befindet und öffnet nun zunächst den Hahn *a* und dann den bei *b*.

Oft ist es unbequem, den schweren Gasometer zum Brunnentrog hin und zurück zu transportiren und eine rechte Annehmlichkeit, das Füllen des Gasometers auf dem Experimentirtisch vornehmen zu können. Zu diesem Zwecke entfernt man den Stopfen bei *d*, wenn der Apparat vollständig mit Wasser gefüllt ist und sämmtliche Hähne geschlossen sind und verschliesst die Oeffnung mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, Fig. 20, dessen obere Bohrung eine Glasröhre für das einzufüllende Gas trägt, während die untere Röhre das abfliessende Wasser durch Kautschukschläuche nach beliebigem Abfluss fortleitet. Ist die Füllung beendet, so setzt man an Stelle des durchbohrten Stopfens wiederum den massiven.

Fig. 20.



Eine andere Construction des Gasometers ist für manche Zwecke praktischer, wie die oben angegebene, weil sie das Gas unter regulirbarem Druck und mit grösserer Constanz ausströmen lässt. — Die Einrichtung dieses Apparates ist ähnlich derjenigen, welche bei den Gasbehältern der Leuchtgasfabriken Anwendung findet.

Zwei Blechgefässe (Fig. 21 a. f. S.) sind mit ihren offenen Enden in einander geschoben und so in ihrem Grössenverhältniss gewählt, dass der kleinere Behälter ganz in das mit Wasser gefüllte grössere Gefäss eingetaucht werden kann. Nahe am Boden des letzteren ist eine Röhre eingesetzt, welche aussen durch einen Hahn verschlossen werden kann, innen aber bis dicht an den, am besten konisch nach oben gewölbten, Boden des kleineren umgekehrten Behälters reicht, wenn derselbe seine tiefste Stellung einnimmt. Dies lässt sich nur bei geöffnetem Hahn bewirken, welcher der Luft den Ausweg gestattet. Verbindet man hierauf das äussere Röhrenende mit dem Gasentwickelungsapparat, so hebt das eintretende Gas allmählig den inneren Behälter in die Höhe, wobei angehängte Gegengewichte den Druck vermindern.

Ist die Füllung vollendet, so schliesst man den Hahn, entfernt rasch die zum Entwickelungsapparat führende Röhre und kann nun, nachdem die Gegengewichte vermindert oder Gewichte auf den Boden des inneren Behälters gelegt worden sind, das Gas beim Oeffnen des Hahnes unter beliebig zu regulirendem Druck ausströmen lassen.

Aus den zuerst erwähnten gewöhnlichsten Gasometern wird das Gas unter sehr verstärktem Drucke ausströmen, wenn man in die Oeffnung

Fig. 21.



der Röhre *a* (Fig. 19) eine Glasröhre, etwa mit Hülfe eines Korkes oder eines Kautschukschlauchstückes, welches man über die Röhre schiebt, befestigt und diese mit einer Wasserleitung von kräftigem Drucke verbindet. Steht eine solche nicht zur Verfügung, so hilft man sich in der Weise, dass man ein grosses Wassergefäss möglichst hoch (auf einem Schrank z. B.) placirt und dessen Abflussrohr mit Glas- und Kautschukröhren mit dem erwähnten Einsatzrohre des Gasometers in Communication bringt. — Hierbei ist zu beachten, dass die ganze Druckröhre nirgends durch undichten Schluss etwa zusammengesetzter Theile Luft einlässt (analog dem Wassertrommelgebläse), sowie dass die Druckröhre selbst vor ihrer Benutzung mit Wasser erfüllt ist, weil sonst das im Gasometer befindliche Gas durch atmosphärische Luft verunreinigt wird und (bei Wasserstoff z. B.) unter Umständen ein explodirbares Gemenge bilden kann.

Mechanische Mischung und chemische Verbindung.

1. Zur Demonstration des Unterschiedes von Mischung und Verbindung menge man Schwefelblumen in einem Mörser mit groben Eisenfeilspähnen und bewirke die Trennung der beiden Elemente auf mechanische Weise durch Abschlämmen des Schwefels, indem man die graue Masse mit Wasser übergiesst, aufrührt und die obenstehende Flüssigkeit sammt dem in ihr suspendirten Schwefel in ein Becherglas giesst. Das Eisen lässt sich auch durch einen Magneten aus dem trockenen Gemisch ausziehen, während der Schwefel zurückbleibt.

2. Die chemische Verbindung der genannten Elemente findet erst bei höherer Temperatur statt. Hierzu ist feines Eisenpulver, *ferrum alkoholisatum*, mit etwa dem doppelten Volumen Schwefelblumen innig zu mischen und das Gemenge in einem trockenen Reagenzröhrchen über der Gas- oder Weingeistflamme zu erhitzen. Zweckmässig fasst man das Röhrchen mit einer Zange und erhitzt es, wenn eine grössere Fläche desselben genügend angewärmt ist, einige Augenblicke stark an einem Punkte des Bodens. Hier beginnt die Vereinigung der beiden Elemente, die sich durch lebhaftes Erglühen anzeigt und sich auch nach Entfernung der Lampe allmählig durch den ganzen Inhalt des Röhrchens fortpflanzt. — Da Letzteres häufig springt, so stelle man eine Porcellanschale unter, damit das erhaltene Schwefeleisen den Zuhörern gezeigt werden kann.

3. Dass der vielfach als Beispiel einer chemischen Verbindung benutzte Zinnober wirklich Quecksilber enthält, ist viel einfacher statt durch Destillation mit Eisenfeilspähnen in der Weise zu zeigen, dass man den trockenen oder besser ein wenig befeuchteten, pulverförmigen Zinnober mit Hülfe eines Korkstopfens auf blankes Kupferblech aufreibt. Dasselbe überzieht sich sofort mit einer schwarzen Schicht von Schwefelkupfer, die man mit etwas verdünnter Chlorwasserstoffsäure benetzt und mit einem Tuche abwischt; dabei zeigt sich der durch das Quecksilber des zerlegten Zinnobers gebildete silberglänzende Ueberzug des Kupfers.

METALLOIDE.

Sauerstoff.

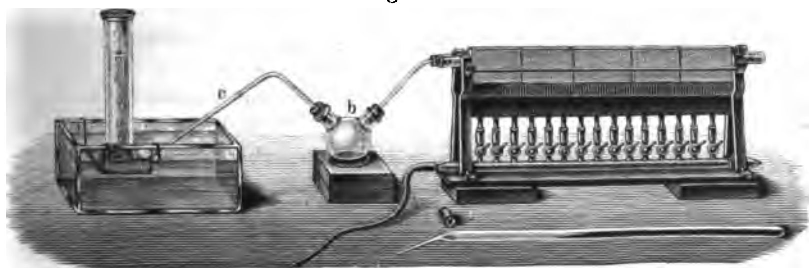
§. 1.

Gewinnungsmethoden.

1. Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd. Die Temperatur, bei welcher dieser Körper in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt, ist eine ziemlich hohe, wodurch häufig das Zerspringen der verwendeten Glasgefässe verursacht wird. Um eine einigermaassen bedeutende Quantität des Gases aus jener Verbindung zu erhalten, verfahre man daher in folgender Weise.

Eine etwa 25 cm lange und 1 cm weite Röhre von schwer schmelzbarem Glase (sogenannte Verbrennungsröhre), welche an einem Ende zugeschmolzen ist, fülle man zum Theil mit trockenem Quecksilberoxyd, und klopfe die Röhre ihrer ganzen Länge nach auf eine Tischplatte mehrmals auf, so dass sich über dem Quecksilberoxyd ein ununterbrochener Kanal bildet. So vorgerichtet, verschliesse man das Ende der Röhre mit einem gut passenden Stopfen, durch welchen eine Gasleitungsröhre, Fig. 22, führt und lege die ganze Vorrichtung so weit in einen

Fig. 22.



Lampenofen, dass der ausserhalb befindliche Stopfen etwa drei Finger breit von demselben entfernt ist. Die Gasleitungsröhre mündet luftdicht

in die Vorlage *b*, die durch Wasser abgekühlt werden kann, wobei dem nicht condensirten Sauerstoff der Austritt durch die andere Tubulatur der Vorlage gestattet ist. Die Erhitzung des Quecksilberoxyds durch die Gasflammen des Ofens geschehe zunächst an dem vorderen Ende der Röhre. Die Röhre *c* führt das Gas in eine pneumatische Wanne; es wird aber erst dann in einem mit Wasser gefüllten und umgestürzten Cylinder aufgesammelt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Apparate durch den entwickelten Sauerstoff verdrängt ist. Man erkennt dies daran, dass ein in die Mündung der Gasleitungsröhre gehaltener glimmender Spahn sofort entflammt wird. Das verdampfte Quecksilber gelangt nur zum kleinsten Theile bis in die Vorlage, da der vordere Theil der Röhre wegen des Korks kalt gehalten werden muss. Man kann aber deshalb die Vorlage doch nicht etwa ganz weglassen, denn sie dient zum Schutze vor einer sehr gefährlichen Explosion, welche leicht eintreten kann, wenn die Gasentwickelung nachlässt und die Röhre sich durch Zufall (z. B. durch Zurückschlagen der Gasflammen des Verbrennungsofens) abkühlt. Es könnte dann Wasser in dieselbe aufsteigen und so die immer noch glühende Röhre zerschmettert werden. Die Vorlage nimmt jedoch etwa zurücksteigendes Wasser auf und lässt es nicht bis zur Röhre gelangen.

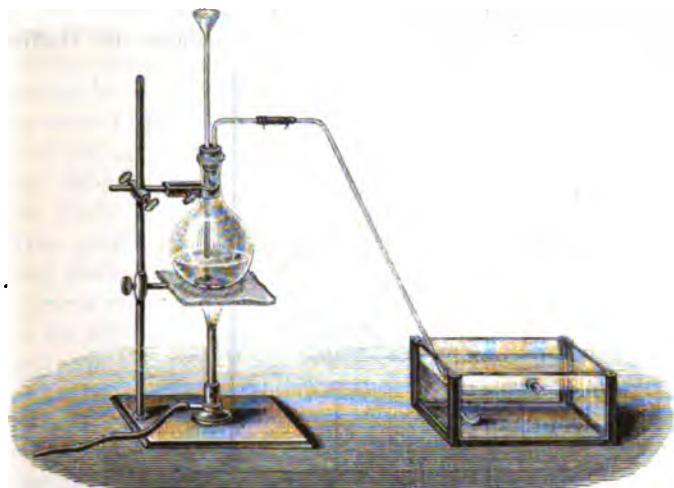
In der Regel begnügt man sich in der Vorlesung damit, die Thatsache zu constatiren, dass das Quecksilberoxyd beim Erhitzen in seine Elemente zerfällt, von welchen das eine ein eigenthümliches Gas ist. Hierfür ist obiges umständliches Verfahren nicht nöthig, man erreicht schon den erwähnten Zweck, wenn man trockenes Quecksilberoxyd in einem Reagenzrohr in der Gasflamme erhitzt und durch die Fähigkeit des entweichenden Gases, einen glimmenden Holzspahn zu heller Entflammung zu bringen, das Freiwerden des Sauerstoffs beweist.

2. Aus Braunstein. Dieses Mineral, welches zum grössten Theile aus Manganhyperoxyd besteht, entlässt beim Glühen einen Theil seines Sauerstoffs und geht in Manganoxyduloxyd über. Indessen bedient man sich dieser Zersetzung in Laboratorien wohl niemals zur Darstellung des Sauerstoffs, weil das erhaltene Gas nicht rein ist und der Braunstein auch nur verhältnissmässig wenig Ausbeute liefert.

Durch Erhitzen des gepulverten Minerals mit concentrirter, sogenannter englischer Schwefelsäure erhält man die Hälfte des im Manganhyperoxyd gebundenen Sauerstoffs, welcher aber ebenfalls (durch Kohlensäure) verunreinigt ist. Man führt diesen Versuch jedoch seiner Beziehung zur Chlorbereitung wegen häufig in Vorlesungen aus und übergiesst zu diesem Zwecke den grob gepulverten Braunstein in einem Glaskolben, Fig. 23, mit so viel englischer Schwefelsäure, dass ein sehr dünner Brei entsteht, rührt tüchtig mit einem Glasstabe um und erhitzt das Gefäss auf einem Drahtnetze über der Gas- oder Spirituslampe. — Die Sauerstoffentwickelung beginnt erst reichlich, wenn der Siedepunkt der

Schwefelsäure beinahe erreicht ist. Man verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Korke, welcher ausser der zur pneumatischen Wanne führenden Glasröhre noch eine als Sicherheitsröhre dienende gerade, bis in die Flüssigkeit des Kolbens herabreichende Trichterröhre trägt, deren Zweck darin besteht, bei einer Abnahme der Gasentwickelung und Ab-

Fig. 23.



kühlung des Kolbens (durch Flackern der Flamme etwa) das Zurücksteigen des Wassers der pneumatischen Wanne zur kochenden Schwefelsäure im Kolben zu verhindern. Findet Verminderung des Druckes innerhalb des Gefässes statt, so tritt Luft durch die Trichter- oder Sicherheitsröhre ein und stellt das Gleichgewicht wieder her. Trotzdem ziehe man die Gasleitungsröhre sofort aus dem Wasser, wenn die Entwickelung nachlässt, denn eine Verstopfung der Trichterröhre gehört nicht zu den Unmöglichkeiten.

3. Aus dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Man verfährt wie bei Anwendung von Braunstein. Das gepulverte Salz wird mit englischer Schwefelsäure zu dünnem Brei innig verrührt und in geräumigem Kolben erhitzt. Dieselben Vorsichtsmaassregeln wie bei Braunstein sind auch hier anzuwenden.

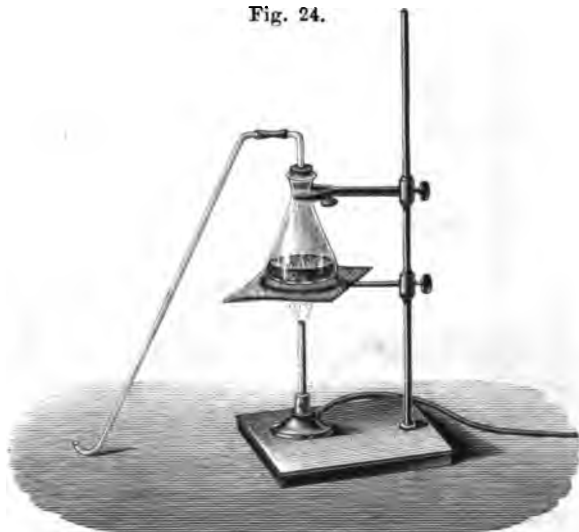
4. Aus chlorsaurem Kalium. Dieses Material wird in Laboratorien ausschliesslich angewandt, wenn es gilt, das zu Experimenten nöthige Sauerstoffgas herzustellen.

Das Salz entlässt beim Erhitzen nach und nach sein sämmtliches Sauerstoffgas, während Chlorkalium zurückbleibt. Viel leichter, regelmässiger und bei bedeutend niedrigerer Temperatur erfolgt die Sauerstoff-

entwickelung, wenn man dem Salze das Pulver eines nicht schmelzenden Körpers beimischt, welcher im Uebrigen an der Zersetzung selbst keinen Antheil nimmt. Hierzu eignet sich besonders feingepulverter Braunstein, Kupferoxyd, Eisenoxyd oder auch reiner Sand.

Zur Darstellung des Sauerstoffs mische man das trockene, klein krystallisirte oder gepulverte chlorsaure Kalium ungefähr mit der gleichen Menge trockenen Braunsteinpulvers, beschicke einen Glaskolben, Fig. 24, etwa 2 bis 3 cm hoch mit dem Gemenge, verschliesse die Oeffnung des

Fig. 24.



Kölbchens mit einem Korke, der die Gasleitungsröhre trägt und erwärme über dem Drahtnetze anfangs ganz gelinde, allmählig aber stärker, bis die Gasentwickelung eintritt, worauf man die Hitze mässigt und nun einen regelmässigen Strom reinen Sauerstoffs erhält, welches über Wasser in Flaschen und Cylinder aufgefangen oder in den Gasometer geleitet wird. — Hört die Gasentwickelung auf, so versäume man nicht die Leitungsröhre aus dem Wasser zu ziehen, damit kein Zurücksteigen desselben in das glühende Kölbchen eintreten kann.

Sehr zu empfehlen sind zu dieser Sauerstoffdarstellung kleine konische Kölbchen (sogenannte Erlenmeyer'sche), weil sie einen grossen, flachen Boden besitzen.

Bei langsamem und vorsichtigem Anwärmen, wobei man am besten die Gasflamme leuchtend macht, und bei sorgfältiger Behandlung nach beendigter Zersetzung kann ein solches Kölbchen meist drei bis vier Mal, oft noch viel öfter, gebraucht werden.

Sollte ein Theil der Beschickung noch unzersetzt sein, so lässt er sich leicht durch Umdrehen des Gefässes und vorsichtiges Beklopfen desselben herausnehmen, während die zersetzte Masse fest angeschmolzen

ist und sich nur durch Eingiessen von warmem Wasser allmählig aufweichen und entfernen lässt.

Immerhin ist das Füllen grösserer Gasometer auf die angegebene Weise sehr zeitraubend und das Springen der Kölbchen oder Retorten trotz aller Vorsicht nicht völlig zu vermeiden, darum lohnt es sich ganz ausserordentlich, statt der gläsernen Gefässe metallene zu verwenden. Zu diesem Zwecke hat man unter Anderem eiserne Retorten mit aufzukittendem Helm verwandt. Die nachfolgend beschriebene, sehr zweckmässige Vorrichtung wurde mir von Herrn Professor Quincke in Heidelberg mitgetheilt.

Ein etwa 1 l fassendes Gefäss von der Form der Erlenmeyer'schen Glaskolben ist aus starkem Kupferblech gefertigt (hart gelöthet) und nahe an seiner Mündung mit einer angelötheten Messingröhre versehen; es wird zur Hälfte mit dem Gemisch aus chlorsaurem Kalium und Braunsteinpulver gefüllt. Da die Erhitzung des metallenen Halses die Anwendung von Kork- oder Kautschukstopfen nicht gestattet, so ist der Verschluss durch einen aufzuschraubenden Messingdeckel [1]) hergestellt, in welchem ein Bleiring eingelassen ist, der beim Zuschrauben des Deckels fest gegen den Kolbenhals angepresst wird. Das Erhitzen des Gefässes geschieht ohne besondere Vorsichtsmaassregeln über einer drei- oder vierflammigen Gaslampe, da Wassergehalt des Salzes etc. von keinerlei Nachtheil ist. Der vielleicht denkbare Einwand, dass der kupferne Kolben bald zerstört sein würde, widerlegt sich durch die gegentheilige Erfahrung und durch die Thatsache, dass die Gasentwickelung schon bei verhältnissmässig so niedriger Temperatur stattfindet, dass das Kupfer vom Sauerstoffgas oder dem chlorsauren Kalium nicht wesentlich zu leiden hat.

Wirkung des Braunsteins, Eisenoxyds, Bleihyperoxyds etc. auf geschmolzenes chlorsaures Kalium. Die eigenthümliche Wirkung des Eisenoxyds, Braunsteins oder Bleihyperoxyds auf geschmolzenes Kaliumchlorat zeigt man am besten dadurch, dass man ein wenig dieses Salzes in einem Probirröhrchen schmilzt und dann jene trocknen gepulverten Materialien in geringer Menge einstreut. Aufschäumen, Feuererscheinung, Erglühen durch die ganze Masse und Funkensprühen documentiren die energische Wirkung.

§. 2.

Verbrennungsversuche.

a) Qualitative.

1. Ein glimmender Holzspahn entflammt in reinem Sauerstoff von selbst und brennt mit lebhaftem Glanze.

---

[1]) Der Deckel sollte mit einer vierkantigen Erhöhung versehen sein und durch einen Schlüssel fest zugedreht werden können.

Man entzünde ein sogenanntes Lampenhölzchen, wie man solche in Streichholzfabriken leicht erhalten kann, blase die Flamme aus, so dass noch ein glühender Punkt bleibt und tauche das Hölzchen in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche. Der Versuch lässt sich mehrmals wiederholen, bis der meiste Sauerstoff verbraucht ist.

2. Glühende Kohle verbrennt im Sauerstoff mit intensivem Lichte.

Man befestige ein bleistiftdickes, einige Centimeter langes Stäbchen aus Holzkohle mittelst Binddraht an einem etwas dicken Eisendraht, erhitze entweder die Spitze der Kohle zum Glühen oder befestige an ihrem unteren Ende ein schmales Zunderstreifchen, welches man entzündet, und tauche die ganze Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte, etwas grosse (1 bis 2 l fassende) weisse Glasflasche. Nach erfolgter Verbrennung giesst man etwas klares Kalkwasser in die Flasche, welches beim Umschütteln in Folge der Abscheidung von kohlensaurem Calcium getrübt wird.

3. Verbrennung von Schwefel. Man schneide 1 bis 2 cm breite und etwa 5 cm lange Stücke von sogenannten Schwefelspähnen, welche aus Zeug- oder Papierstreifen bestehen, die durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel mit diesem überzogen sind und in den Materialwaarenhandlungen zum Ausschwefeln der Fässer stets vorräthig gehalten werden. Die geschnittenen Streifchen befestige man an nicht zu dünne Drähte und tauche sie nach erfolgter Entzündung des Schwefels in etwas grosse (circa 2 l haltende) mit Sauerstoff gefüllte weisse Glasflaschen, deren Boden noch mit etwas Wasser bedeckt ist. Die Verbrennung erfolgt mit glänzendem Lichte.

Es ist zweckmässig, den Draht oben in einer Korkscheibe zu befestigen, welche sich auf die Mündung der Flasche legt und die Verbrennungsgase etwas in derselben zurückhält, ohne einen luftdichten Verschluss zu bewirken.

Statt eines Schwefelspahnes kann man auch ein Schwefelstückchen in reinem Sauerstoff verbrennen, indem man jenes in einem langstieligen Eisenlöffelchen entzündet und in die mit Gas gefüllte Flasche taucht. (Fig. 25).

Fig. 25.



Das Verbrennungsproduct, das Schwefligsäureanhydrid, ist dadurch zu charakterisiren, dass ein feuchter Streifen blauen Lakmuspapiers in die mit den Dämpfen des verbrannten Schwefels gefüllte Flasche getaucht, zuerst roth, dann aber bald vollständig gebleicht wird.

4. Verbrennung des Phosphors. Hierzu ist vor Allem eine recht geräumige (2 bis 3 l fassende) mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche nöthig. Ein kleines Streifchen Zunder und ein erbsengrosses Stückchen mit Fliesspapier gut ab-

getrockneten Phosphors legt man in ein kleines Löffelchen von Eisen, dessen langer Stiel nach oben gebogen ist; bringt den etwas herausragenden Zunder zum Glühen und taucht das Löffelchen in die mit Sauerstoff gefüllte Flasche. — Alsbald fängt der Phosphor Feuer und brennt mit strahlendem Lichte, welches durch die dichten Dämpfe des Phosphorsäureanhydrids sehr bald verhüllt wird, wenn eine kleine Flasche gewählt war; ausserdem sind solche auch viel mehr dem Zerspringen in Folge der bedeutenden Hitze ausgesetzt, wie grössere.

Das Entzünden des Phosphors vor dem Eintauchen in die Sauerstoffflasche ist nicht anzurathen, weil leicht ein Theil von ihm wegspritzt, so wie er in die Flasche gesenkt wird; ebenso ist es weniger sicher, die Entzündung des schon in dem Sauerstoff befindlichen Phosphors durch Berührung mit einem heissen Drahte vorzunehmen, denn es bleibt leicht an letzterem ein Theil des brennenden Phosphors hängen. Das oben angegebene Verfahren gestattet dagegen, den Versuch mit grösster Sicherheit und Ruhe auszuführen.

Die durch die Verbrennung entstandenen Dämpfe und ebenso das Wasser, welches nach beendigtem Versuche in die Flasche gegossen und umgeschüttelt wurde, röthen blaues Lakmuspapier.

Die Verbrennung des Phosphors im reinen Sauerstoffgas lässt sich auch in folgender Weise ausführen, welche gleichzeitig darthut, dass reines Sauerstoffgas bei seiner chemischen Vereinigung mit Phosphor völlig seinen luftförmigen Zustand aufgiebt und in eine starre Verbindung übergeht.

Ein etwa 25 cm langer und 2·5 cm weiter einerseits zugeschmolzener Glascylinder wird mit Quecksilber gefüllt, mit Lederscheibchen und Glasplatte verschlossen und umgekehrt in die Quecksilberwanne getaucht. Nun nimmt man vorsichtig Leder und Glasplatte weg, so dass keine Luftblase in den Cylinder gelangt.

Zur Ausführung des Versuchs lässt man ein erbsengrosses, durch Fliesspapier wohl abgetrocknetes Phosphorstückchen in dem Cylinder aufsteigen und erwärmt den obersten Theil desselben von aussen gelinde durch eine Gaslampe, bis der Phosphor geschmolzen ist. Mittlerweile ist in einem kleinen Kölbchen oder Probirröhrchen, Fig. 26, chlorsaures Kalium mit Braunstein gemischt erhitzt worden [1]) und wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem kleinen Apparat ausgetrieben ist, taucht man das Ende der Gasleitungsröhre mit der rechten Hand unter das Quecksilber der Wanne und fasst den Cylinder mit Hülfe der linken Hand, die man mit einem Handtuch umwunden hat, um sich vor

Fig. 26.



1) Aus Gasometern erhält man immer durch Luft verunreinigtes Sauerstoffgas und deshalb ist das angegebene Verfahren hierbei vorzuziehen.

etwaigen Brandwunden zu schützen. Dann lässt man einige Sauerstoffgasblasen in den Cylinder aufsteigen, zieht aber sofort die Gasleitungsröhre wieder unter dem Cylinder weg, damit nicht zu viel Sauerstoff auf einmal in denselben eintritt. Augenblicklich findet intensive Verbrennung des Phosphors statt, das übrige Gas dehnt sich einen Augenblick durch die Hitze stark aus, wird aber alsbald vollständig verbrannt, so dass das Quecksilber wiederum bis zur Kuppe des Cylinders steigt. Nochmals führt man das Gasentwickelungsrohr unter den Cylinder und das jetzt aufsteigende Sauerstoffgas wird erneute Verbrennungserscheinung hervorrufen und völlig in das starre Verbrennungsproduct übergehen. — Letzteres, das Phosphorsäureanhydrid, lässt sich als weisser Beschlag jedoch nicht in reinem Zustande beobachten, weil der erhitzte Phosphor mit dem Quecksilber eine schwärzliche Verbindung bildet, welche sammt dem entstandenen rothen Phosphor die Glaswand beschmutzt.

Die Verbrennung des Phosphors unter Wasser, eine Abänderung des vorigen Versuchs, ist bei Phosphor beschrieben.

5. Verbrennung des Eisens. Ausgeglühter Eisendraht wird spiralförmig auf einen runden Bleistift aufgewunden, letzterer herausgezogen und an dem einen Ende des Drahtes ein kleines Stückchen Zunder befestigt, das andere aber in eine Korkscheibe eingebohrt. Ist der Zunder entzündet, so taucht man den Draht in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, Fig. 27, in welcher sich (wie bei 3) etwas (3 bis 4 cm hoch) Wasser befindet. Bei der von lebhaftem Funkensprühen begleiteten, äusserst glänzenden Verbrennung des Eisens fallen Tropfen des geschmolzenen Oxyds auf den Boden der Flasche und schmelzen sich in diesen ein, selbst wenn er mit Wasser bedeckt ist. Hat man letzteres unterlassen, so springt die Flasche in der Regel.

Fig. 27.



Statt des Drahtes kann man zweckmässig auch dünne Uhrfedern verwenden und hat dabei nicht nöthig, sie spiralförmig aufzuwinden; man glühe sie aus, biege sie gerade und befestige an ihrem unteren Ende ein kleines Zunderstück.

Um das Springen des Gefässes möglichst zu vermeiden, ist es zweckmässig, einen recht weitbauchigen Kolben zu verwenden und nachdem derselbe mit Sauerstoffgas gefüllt ist, staubfreien Sand hineinzuschütten, so dass der Boden des Kolbens damit bedeckt ist. Eine lange, durch Glühen biegsam gemachte Uhrfeder schiebt man so weit durch eine Korkscheibe hindurch, dass das untere mit Zunder versehene Ende der Feder sich etwas tiefer als in der Mitte des Kolbens befindet, wenn die Korkscheibe auf dem Halse desselben aufliegt. Bei der Ausführung des Versuchs drückt man das über der Korkscheibe herausragende Stück der

Uhrfeder in dem Maasse herunter, als die Feder im Kolben durch das Abbrennen kürzer wird.

Man hüte sich besonders bei diesem, aber auch bei den übrigen Verbrennungsversuchen unnöthig grosse Zunderstückchen zu verwenden, welche nicht nur viel Sauerstoff zu ihrer Verbrennung bedürfen, sondern auch das übrige Gas sehr durch ihre Verbrennungsproducte verunreinigen (verdünnen), ehe noch die beabsichtigte Oxydationserscheinung der Kohle, des Eisens u. s. w. eingetreten ist.

b. Quantitative Verbrennungsversuche.

1. **Gewichtszunahme bei Verbrennung des Eisens.** Auf die eine Schale einer noch für Centigramme empfindlichen Wage lege man drei kleine Holzklötzchen und stelle auf diese ein Becherglas, von welchem der Boden abgesprengt ist. In dasselbe hinein wird ein kleiner (etwa 10 cm langer) Hufeisenmagnet gehängt, welcher mittelst eines Drahtes oben am Ende des Wagebalkens befestigt ist. Der Magnet ist nun mit feinem Eisenpulver (*Ferrum alkoholisatum*) zu beladen, so viel er nur sicher tragen kann, worauf man die so belastete Wage ins Gleichgewicht bringt. — Eine zur offenen Spitze ausgezogene Glasröhre wird durch einen Kautschukschlauch mit der Gasleitung verbunden und das ausströmende Gas entzündet. Mit diesem kleinen Flämmchen bestreicht man nun vorsichtig, ohne die Wage ins Schwanken zu bringen, von oben her das am Magneten hängende Eisenpulver, welches alsbald Feuer fängt und nun von selbst, ohne dass weitere Erhitzung nöthig wäre, fortfährt zu verglimmen, bis es grösstentheils zu Oxyduloxyd geworden ist. In Folge der Gewichtsvermehrung durch die Aufnahme des Sauerstoffs sinkt die Wagschale fast augenblicklich und nimmt in 2 bis 3 Minuten ihre tiefste Stellung ein.

2. **Gewichtsänderung bei abwechselnder Oxydation und Reduction.** Poröse, aber hinlänglich feste Kupferoxydcylinder von etwa 1 cm Durchmesser und 3 cm Länge lassen sich leicht darstellen durch Formen eines dicken Teiges aus Kupferoxyd und Gummilösung. Nach gutem Austrocknen reducirt man einen solchen Cylinder, indem man ihn in eine Verbrennungsröhre legt, durch diese Wasserstoffgas leitet und im Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt. Nach der Reduction lässt man den Cylinder im Wasserstoffstrom oder in der verkorkten Röhre erkalten, damit er sich nicht an der Luft oxydirt. Mittelst eines starken Kupferdrahtes wird er hierauf an das Ende des Wagebalkens einer noch Centigramme zeigenden Standwage vertical aufwärts befestigt und diese nun ins Gleichgewicht gebracht. Auch eine kleine Hornschalenwage ist sehr gut verwendbar, nur muss die eine Schale entfernt und statt ihrer der Cylinder aufgehängt werden, was den Versuch insofern etwas unsicherer

macht, als das Abspringen kleiner Stückchen der Kupfermasse nicht zu den Unmöglichkeiten gehört.

Den Cylinder erhitzt man alsdann in der Flamme eines dreifachen Gasbrenners zum Glühen und vertauscht nun rasch die Lampe mit einem Sauerstoffgasstrom, welcher aus einer trichterartigen Röhre austritt, Fig. 28. Der Kupfercylinder erglüht sofort durch und durch, bis er zum grössten Theil in Kupferoxyd verwandelt ist, wobei sich sein Gewicht bedeutend vermehrt und die Wagschale in wenigen Augenblicken sinkt.

Fig. 28.



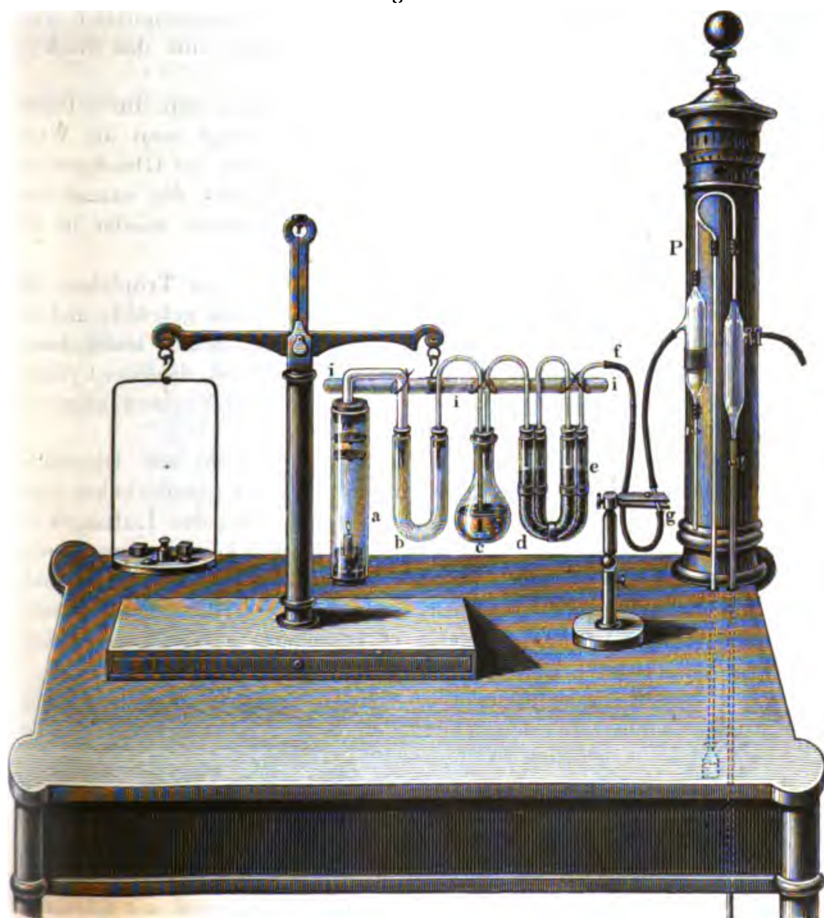
Hierauf entfernt man die Sauerstoffatmosphäre und schiebt einen Trichter, aus welchem Wasserstoff austritt, über den Cylinder. Letzterer erglüht von Neuem, aber schwächer, und nimmt rasch an Gewicht ab, wobei er wieder die rothe Kupferfarbe erhält.

Dieser Versuch lässt sich mit dem nämlichen Kupfercylinder sehr oft wiederholen, bis dieser schliesslich bröckelig wird.

3. Gewichtszunahme beim Verbrennen einer Kerze. An einer empfindlichen Wage, Fig. 29, ist die eine Schale zu entfernen und statt ihrer mittelst eines Drahthakens ein Glasstab ii horizontal aufzuhängen, an welchem die verschiedenen Theile des Apparates befestigt werden. Zunächst einen 4 bis 5 cm weiten verticalen Glascylinder a, dessen untere Oeffnung durch einen Kork geschlossen ist, der auf seiner Mitte im Innern des Cylinders eine etwa 7 cm hohe Wachskerze trägt. Der Kork ist vielfach durchbohrt, um der Luft während der Verbrennung genügenden Zutritt zu gestatten und trägt eine den Fuss der Wachskerze umgebende, etwas aufwärts gebogene Lichtmanschette von Stanniol, welche den Zweck hat, das herabträufelnde Wachs aufzunehmen. In die obere Oeffnung des Cylinders ist mittelst eines Gummistopfens ein gebogenes

Glasrohr eingesetzt, welches andererseits mit der U-förmigen Röhre *b* auf ähnliche Weise in Verbindung steht. Unterhalb des Gummistopfens sind zum Schutze desselben vor den heissen Flammengasen zwei durch-

Fig. 29.



bohrte kreisförmige Platinbleche federnd oder an feinen, in den Kork geklemmten Platindrähten hängend so in den Cylinder eingefügt, dass die 1 bis 2 cm Durchmesser haltende Oeffnung des oberen Bleches sich nicht direct über dem Loche des unteren befindet. Die Röhre *b* ist leer und zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Wassers bestimmt; von ihr führt eine gebogene Glasröhre weiter in das klares Kalkwasser enthaltende Kölbchen *c*. Die hier nicht absorbirte Kohlensäure geht mit der überschüssigen Luft und dem Stickstoff durch zwei U-Röhren (*d* und *e*), welche mit frischem, möglichst grobkörnigem und staubfreiem

(resp. rasch abgesiebtem) Natronkalk gefüllt sind; ein wenig aufgelegte Watte verhindert, dass Theilchen des Kalkes in die Glasröhren gelangen. Die Mündung der letzten Röhre ist bei *f* durch einen leichten, nicht zu engen Gummischlauch mit der Saugröhre einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe verbunden, aber in der Weise an dem eingeschalteten Glasröhrchen bei *g* von einer Klammer festgehalten, dass nur das Stück *fg* des Schlauches die Wage belastet.

Wenn sämmtliche Theile des Apparates verbunden resp. durch Drähte an dem horizontalen Stabe *ii* aufgehängt sind, bringt man die Wage, welche bei dieser Belastung noch 1 Dg anzeigen muss, ins Gleichgewicht, setzt die Wasserluftpumpe in Thätigkeit und zündet die sammt dem Korke herausgenommene Kerze an, welche dann rasch wieder in den Cylinder einzusetzen ist.

In Röhre *b* verdichtet sich das gebildete Wasser zu Tröpfchen, das Kalkwasser wird in Folge der Kohlensäureabsorption getrübt, und der den Apparat tragende Wagebalken sinkt allmählig immer tiefer, bis er nach $^1/_4$ Stunde gewöhnlich so weit herabgegangen ist, dass der Cylinder am Fussgestell der Wage aufstösst. Bereits nach 5 Minuten zeigt sich sehr deutlicher Ausschlag.

Wenn eine Bunsen'sche Wasserluftpumpe nicht zur Disposition steht, so lässt sich der Versuch auch mit Hülfe eines gewöhnlichen Aspirators ausführen, nur darf alsdann wegen des geringeren Luftzuges die Reibung in den mit Natronkalk beschickten Röhren keine zu grosse sein, weil sonst die Kerze russt und nach kurzer Zeit erlischt. Man wähle daher die genannten Röhren ziemlich weit (1·5 bis 2 cm Durchmesser), fülle sie nicht zu fest und vermeide es besonders, pulverförmigen Kalk in dieselben gelangen zu lassen.

Die Kerzenflamme producirt so viel Kohlensäure, dass die Füllung der U-Röhren nicht gut zum zweiten Male benutzt werden kann; dieselbe ist also für jeden Versuch zu erneuern.

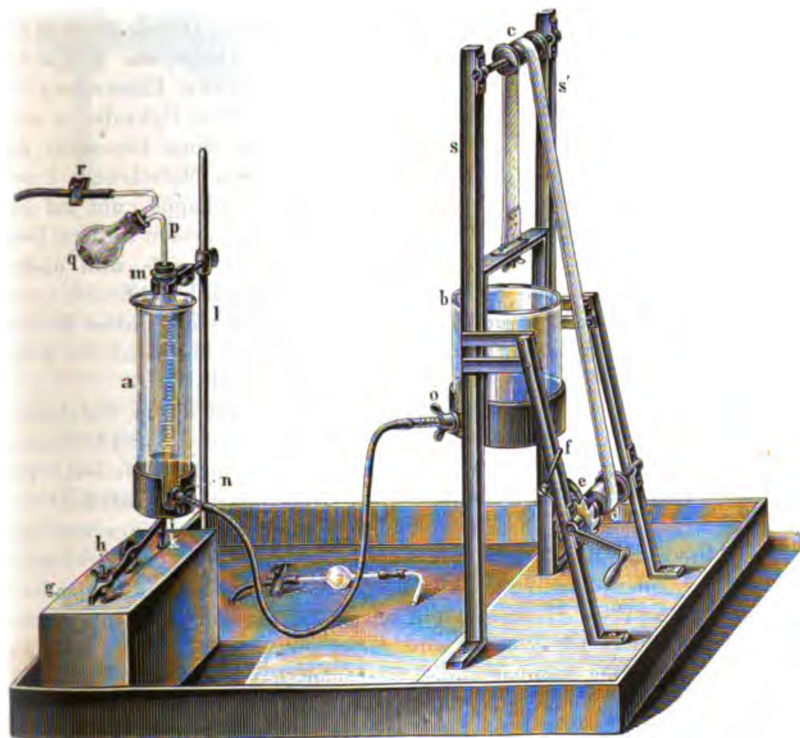
4. Verbrennung von Arsen etc. und Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung des Verbrennungsproducts. Die Verbrennung einer abgewogenen Menge Arsen in reinem Sauerstoffgas kann unter Abmessung des verbrauchten Gasvolumens mit folgendem von Bunsen höchst sinnreich construirten und leicht zu behandelndem Apparate so präcis ausgeführt werden, dass sich die Formel des Verbrennungsproducts bis auf einige Zehntel Procent genau aus diesem Vorlesungsversuche berechnen lässt.

Die Idee, welche dem Apparate zu Grunde liegt, ist folgende. Eine kleine, genau abgewogene Menge Arsen befindet sich in einem Kölbchen *q* (Fig. 30), welches, sowie ein Theil der mit ihm in Verbindung stehenden graduirten Glasröhre *m* mit Sauerstoffgas gefüllt ist, dessen Menge nicht bekannt zu sein braucht. Die Höhe des die Röhre *m* unten abschliessenden Wasser- oder Quecksilberspiegels wird an der Theilung

abgelesen; durch Erhitzen des zu verbrennenden Körpers veranlasst man dessen Entzündung und notirt nach beendigter Verbrennung die Höhe des Flüssigkeitsspiegels. Aus der Volumverminderung berechnet sich leicht die Gewichtsmenge des verbrauchten Sauerstoffs und die Zusammensetzung des Verbrennungsproducts.

Der Apparat [1]) besteht zunächst aus einem oben offenen Glascylinder *a*, dessen dicht am Boden befindliche seitliche Oeffnung *n* durch

Fig. 30.



einen Kautschukschlauch mit einem ebenfalls seitlich nahe am Boden durchbohrten Glasgefäss *b* in Verbindung steht. Begreiflicherweise muss das in *b* eingegossene Quecksilber oder Wasser so lange nach *a* hinüberfliessen, bis das Niveau in beiden Gefässen gleich hoch steht. Um die

---

[1]) Die Dimensionen der wichtigeren Theile des von Desaga in Heidelberg für das hiesige Laboratorium angefertigten Apparates sind die folgenden: Messröhre *m* Länge 27 cm, lichte Weite 3 cm; Cylinder *a* Länge 34 cm; Gefäss *b* Höhe 14 cm, Weite 8·5 cm; Höhe der beiden Eisenstangen *s* und s^1 75 cm; Entfernung von einander 13·5 cm; Länge des den Apparat enthaltenden Holzkastens 70 cm; Breite 33 cm.

Flüssigkeitshöhe in *a* beliebig verändern zu können, ruht das Gefäss *b* auf einem zwischen zwei verticalen, eisernen Stangen beweglichen Rahmen, der mit Hülfe eines über die Rolle *c* gehenden und sich beim Drehen der Kurbel *d* aufwindenden starken Leinwandbandes heraufgezogen oder herabgelassen werden kann. Eine Sperrfeder, *e*, greift in ein kleines Zahnrad ein, das auf der Kurbelaxe sitzt, und verhindert so das Zurückdrehen derselben. Durch einen Druck auf den Sperrfedergriff *f* löst sich die Feder aus und der Rahmen, sammt dem Gefässe *b*, sinkt so lange herab, bis er unten ankommt oder bis das Zahnrad von Neuem durch Loslassen des Sperrfedergriffs arretirt wird. Durch Drehen der Kurbel lässt sich also in Folge des Auf- und Absteigens von *b* der Flüssigkeitsstand in *a* leicht reguliren; zur feineren Einstellung bedient man sich aber der Hebelvorrichtung *ghi*. Der Cylinder *a* steht lose in einer Kappe aus Eisenblech, welche durch einen Eisenstift, der sich in der kleinen in den Holzklotz eingelassenen Metallröhre *k* auf- und abbewegen kann, sicher geführt wird. Die Blechkappe ruht auf dem längeren Arme eines um die Axe *h* drehbaren Hebels, dessen anderes Ende durchbohrt ist und mit Hülfe der Flügelschraube *g* auf- und niedergeschraubt werden kann. Wenn *g* herabgeschraubt wird, hebt sich natürlich der ganze Cylinder *a* und der Flüssigkeitsstand sinkt daher in demselben, während die absolute Höhe des Niveaus fast die nämliche bleibt, vorausgesetzt, dass *b*'s Stellung nicht verändert wurde.

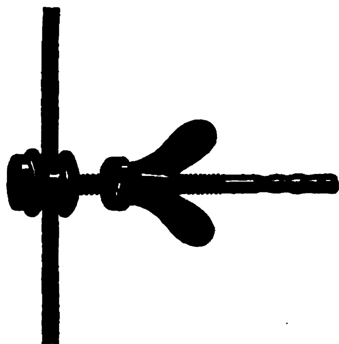
Von der Klammer eines Stativs *l* getragen, ragt die in Cubikcentimeter eingetheilte, beiderseits offene Glasröhre *m* in den Cylinder hinein; ihre Stellung wird während des ganzen Versuchs nicht geändert. Das obere Ende dieser Röhre ist durch einen Kautschukstopfen luftdicht verschlossen, welcher die gebogene Glasröhre *p* trägt, die entweder mit einer Kugelröhre aus schwerschmelzbarem Glase (durch ein kurzes Schlauchstück) verbunden wird, oder — je nach Art der zu verbrennenden Substanz (s. unten) — durch einen Kautschukstopfen in das Innere eines kleinen Kölbchens *q* geschoben wird, welches zur Aufnahme der Substanz bestimmt ist. Der Stopfen dieses Kölbchens hat noch eine zweite Bohrung, durch welche eine gebogene Glasröhre das zur Verbrennung nöthige Sauerstoffgas aus einem Gasometer zuführt. Ueber die Glasröhre ist ein Stück Kautschukschlauch geschoben, der mit Hülfe des Schraubquetschhahns *r* geschlossen werden kann.

Diejenigen Theile des Apparates, welche mit der das Gas absperrenden Flüssigkeit in Berührung kommen, sind sämmtlich aus Glas, Eisen oder Kautschuk gefertigt und also für Quecksilber unangreifbar; die Verschlüsse der beiden Tubulaturen *n* und *o* der communicirenden Gefässe sollen eventuell starkem Quecksilberdruck widerstehen und sind daher in besonderer Weise hergestellt. Fig. 31.

Die Glaswand ist an dieser Stelle einfach durchbohrt, und eine eiserne Röhre mit dickem Kautschuckschlauche umgeben schliesst die Oeffnung. Im Innern des Gefässes trägt die Röhre eine durchbohrte

eiserne Scheibe, welche sich fest an den Kautschuk anlegt; letzterer wird mit Hülfe dieser Scheibe nun stark an die Glaswand angepresst, wenn man die Röhre nach aussen zu ziehen strebt. Dies wird durch eine Flügelschraube bewirkt, welche sich auf dem nach aussen vorragenden Ende der hier mit Gewinde versehenen Röhre hin- und herschieben lässt. Auch diese Flügelschraube drückt mit Hülfe eines eisernen Ringes das äussere ausgebreitete Ende des Kautschukschlauches fest wider die äussere Glasfläche, so dass die Oeffnung in der Wandung von beiden Seiten durch den angedrückten Kautschuk vollkommen geschlossen ist; nur durch die Bohrung der eisernen Röhre selbst ist die Communication gestattet.

Fig. 31.



Die zu erzielende Genauigkeit des Versuchsresultats, wie sie für Vorlesungszwecke ausreichend erscheint, verlangt nicht die Anwendung von Quecksilber, es genügt als Sperrflüssigkeit Wasser zu verwenden. Bei der Verbrennung von Schwefel oder Kohle (s. unten) ist dagegen Quecksilber nicht zu umgehen.

Vorbereitung des Versuchs. Einige Stunden vor der Ausführung des Versuchs ist der Apparat im Vorlesungsraume aufzustellen und mit Wasser zu füllen, damit dieses die Temperatur der umgebenden Luft annimmt. In das Gefäss *b* ist so viel Wasser einzugiessen, dass dasselbe, wenn die 250 cbcm fassende, von unten nach oben graduirte Röhre *m* frei mit der Luft communicirt, aussen und innen etwa bis 180 der Theilung steht. Ein Thermometer wird in das Wasser des Cylinders *a* eingesenkt. Kurz vor Ausführung des Versuchs ist der Luftdruck an einem guten Barometer abzulesen und zu notiren. Er betrage z. B. 0·7573 m. Soll Arsen, welches sich seiner langsamen Verbrennung und seines festen Oxydationsproducts wegen vorzugsweise gut eignet, zu dem Versuche verwendet werden, so kann man sich statt des Kölbchens einer etwas grossen Kugelröhre aus schwerschmelzbarem Glase bedienen. Zuerst lasse man ein kleines Glasscherbchen einer zerbrochenen Probirröhre in die Kugel gleiten und hierauf die vorher auf einem Uhrglase genau gewogenen Körnchen reinen sublimirten Arsens, dessen Menge bei den angegebenen handlichen Dimensionen des Apparates am besten zwischen 0·09 und 0·2 g beträgt. Es gelingt leicht, durch vorsichtiges Rütteln die Arsenkörnchen auf das Glasplättchen zu bringen. Man verbindet nun das eine Ende der Kugelröhre mit der Röhre *p* des Apparates durch ein kurzes Schlauchstück, das andere Ende aber mit der durch einen Schraubquetschhahn absperrbaren Sauerstoffzuführungsröhre.

Ferner ist nöthig: ein kleiner mit Sauerstoffgas gefüllter Gasometer und eine mit dessen Ausströmungsröhre verbundene leere Waschflasche.

Ausführung des Versuchs. Das Gefäss *b* wird so weit herabgelassen, dass das Wasser die untere Oeffnung der graduirten Röhre gerade noch verschliesst, aber nicht viel höher steht. Das in einem Gasometer befindliche Sauerstoffgas lässt man eine leere Waschflasche passiren, welche verhütet, dass Wasser in den Apparat mitgerissen wird und leitet das Gas durch den Schlauch *r* in das Kölbchen (resp. in die Kugelröhre). Die in letzterem und der Messröhre enthaltene Luft mit sich fortreissend tritt der Sauerstoffstrom aus dem unteren Ende der graduirten Röhre in Blasen aus. Kann man annehmen, dass die Luft möglichst verdrängt ist, so wird der Quetschhahn bei *r* zugeschraubt und die Gaszuführungsröhre entfernt. Hierauf hebt man das Gefäss *b* durch Drehen der Kurbel langsam in die Höhe, bis das Wasser im äusseren Cylinder *a* etwa den Theilstrich 200 erreicht hat; dann lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes *r* so viel Sauerstoff ausströmen, dass das nachsteigende Wasser, wenn das Niveau desselben ausserhalb und innerhalb der Messröhre ungefähr gleich hoch steht, etwa den Theilstrich 150 erreicht hat. Nunmehr wird der Quetschhahn *r* durch festes Zuschrauben vollständig und definitiv geschlossen.

Um die Menge des im Apparate enthaltenen Sauerstoffs nun genau zu markiren, stellt man das Niveau des Wassers im Innern der graduirten Röhre und in dem äusseren Cylinder *a* durch allmähliges Auf- oder Niederdrehen der Flügelschraube *g* in ganz gleiche Höhe und liest den vom Flüssigkeitsmeniscus berührten Theilstrich ab. Derselbe sei z. B. 150·5.

Man notirt gleichfalls den Stand des Thermometers im Wasser oder ausserhalb desselben, was keinen wesentlichen Unterschied ergeben darf; er sei z. B. 18° C.

Hierauf wird das Kölbchen resp. die Kugel der Kugelröhre mit einer Gas- oder Weingeistlampe vorsichtig erhitzt, bis sich das Arsen etc. entzündet, dann ist sofort die Lampe wegzunehmen und der Stand des Wassers in der Messröhre zu beobachten. Sollte der Fall eintreten, was bei Arsen und den angegebenen Mengenverhältnissen des zu verbrennenden Körpers und des Sauerstoffs nicht zu befürchten ist, dass sich nämlich das Gas in Folge der bedeutenden Erhitzung zu stark ausdehnt und Gefahr vorhanden ist, dasselbe könne unten aus dem graduirten Cylinder entweichen, so vermehre man rasch den Wasserdruck durch in die Höhe Ziehen des Gefässes *b* mit Hülfe der Kurbel. In der Regel nimmt das Volum des Sauerstoffs während der glänzenden Verbrennung des Arsens langsam ab. Ist Dessen Flamme erloschen, so kann es nichts schaden, die Kugel noch ein wenig zu erhitzen, um allenfalls noch unverbrannt sublimirtes Arsen zu oxydiren; findet keine Lichterscheinung mehr statt, so ist die Verbrennung beendigt, und man lässt nun das rückständige

Gasvolum wieder auf die Temperatur der Umgebung erkalten, was in 5 bis 10 Minuten genügend geschehen zu sein pflegt.

Das Niveau des Wassers innerhalb und ausserhalb der Messröhre ist nun wieder auf gleiche Höhe zu bringen, zunächst mit Hülfe der Kurbel, dann zur feineren Einstellung mittelst der Flügelschraube *g*. Der vom Flüssigkeitsmeniscus berührte Theilstrich sei z. B. 177.

Nun sind alle Daten gegeben, die man zur Rechnung nöthig hat. Zur Verbrennung von 0·11 g Arsen wurden in dem angegebenen Beispiele 177 — 150·5 = 26·5 cbcm Sauerstoff verbraucht. Um das Gewicht dieser Sauerstoffmenge zu finden, hat man den Druck zu messen, unter dem das Gas steht, er ist gleich dem Barometerdrucke minus der Tension des Wasserdampfes bei 18° C. Letztere ist aus Tabellen ersichtlich und beträgt für 18° 0·015 m. Der wirkliche Druck, unter welchem das Gas gemessen wurde, ist folglich 0·757 — 0·015 = 0·742 m. Das Sauerstoffvolum von 26·5 cbcm bei diesem Drucke und 18° Temperatur ist auf 0° C. und 0·76 m Druck reducirt $= \frac{26{\cdot}5 \times 0{\cdot}742}{0{\cdot}76(1 + 0{\cdot}00366 \times 18)}$ cbcm; und da 1000 cbcm Sauerstoff bei Normaldruck und -Temperatur 1·4338 g wiegen, so ist das Gewicht jenes auf dieselben Druck- und Temperaturverhältnisse reducirten Sauerstoffvolums $= \frac{1{\cdot}4338 \times 26{\cdot}5 \times 0{\cdot}742}{1000 \times 0{\cdot}76(1 + 0{\cdot}00366 \times 18)}$ = 0·0347 g Sauerstoff.

Ausser der die verbrauchten Cubikcentimeter Sauerstoff bezeichnenden Zahl (im obigen Beispiele 26·5) sind alle übrigen Theile des Ansatzes bereits vor der Vorlesung bekannt, und man berechne daher vorher einfach den Coefficienten, mit welchem die noch zu findende Zahl multiplicirt werden muss und hat dann in der Stunde selbst nur diese Multiplication auszuführen, welche kaum nennenswerthe Zeit kostet.

Obiges Beispiel ergab: 0·11 g Arsen verlangen 0·0347 g Sauerstoff zur Verbrennung; diese Zahlen durch die Atomgewichte 75 resp. 16 dividirt ergeben die Atomverhältnisse 0·00146 für Arsen und 0·00216 für Sauerstoff; einfacher 14·6 zu 21·6, oder abgerundet 14 : 21 resp. 2 : 3. Die empirische Formel des Arsenigsäureanhydrids ist somit $As_2 O_3$.

Mit demselben Apparate lässt sich zeigen, dass bei der Verbrennung des Schwefels und der Kohle keine Volumänderung des abgemessenen Gases eintritt [1]); es ist aber dann Quecksilber als Sperrflüssigkeit anzuwenden, da Wasser einen variablen Theil des Verbrennungsproducts absorbiren würde. Es ist hierbei überflüssig, Schwefel oder Kohle abzuwiegen, man verwende aber doch nur ganz wenig dieser Stoffe, damit durch allzu lebhafte Verbrennung nicht ein Theil des ausgedehnten Gases unten aus der Messröhre entweicht. Als Kohle dient ein etwa 0·5 cm

---

[1]) Diese letztgenannten Versuche sind auch mit dem von A. W. Hofmann angegebenen Apparate auszuführen, siehe darüber bei Schwefligsäure- und Kohlensäure-Anhydrid.

langes Stäbchen eines im Platintiegel verkohlten Zündhölzchens; die passende Quantität reinen aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten Schwefels beträgt 0·1 g.

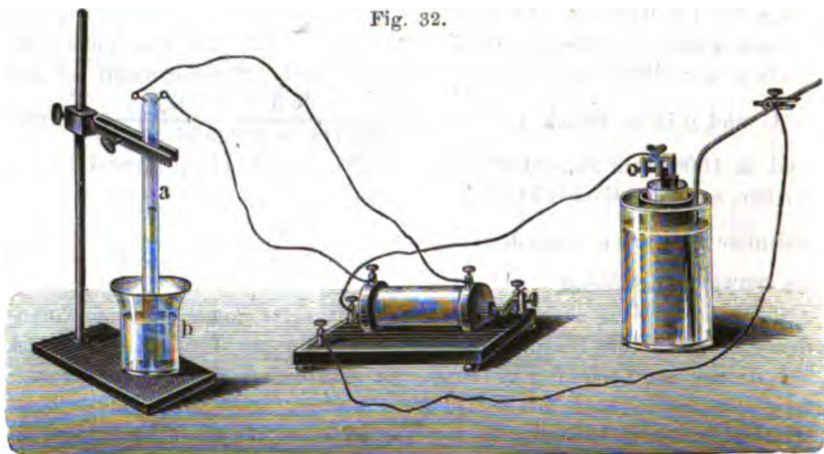
§. 3.

Ozon.

1. Bildungsweisen des Ozons.

a. **Ozonbildung beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoffgas.** Eine Eudiometerröhre *a*, Fig. 32, wird mit Wasser, welchem etwas Stärkekleister und einige Tropfen Jodkalium-

Fig. 32.



lösung zugefügt sind, angefüllt und in einem dieselbe Flüssigkeit enthaltenden Gefässe umgedreht. Dann lässt man einige Cubikcentimeter Sauerstoffgas in die Röhre treten, wobei noch keine Bläuung eintreten darf.

Veranlasst man nun, dass die Funken eines Inductionsapparates zwischen den Platindrähten des Eudiometers überschlagen, so wird im Augenblick so viel Ozon gebildet, dass beim gelinden Rütteln des Eudiometers sich der obere Theil der Stärkelösung sofort blau färbt, indem das gebildete Ozon aus dem Jodkalium Jod in Freiheit setzt und so die Entstehung von blauer Jodstärke verursacht.

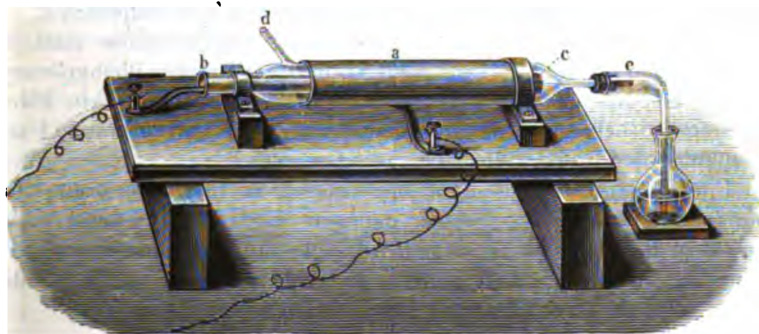
Verwendet man viel Sauerstoffgas, so dauert es längere Zeit, bis das Ozon zur Flüssigkeit herab diffundirt oder man ist genöthigt, die Röhre nach Unterbrechung des Funkenstromes mit dem Daumen zu verschliessen und ihren Inhalt durchzuschütteln.

b. **Ozonbildung bei stiller Entladung des Inductionsstromes im Sauerstoffgas.** Dies ist die ausgiebigste und bequemste Ozonquelle, welche zur Construction einer grossen Anzahl von Apparaten

geführt hat. Hier sei eine der einfachsten, aber sicher wirkenden Vorrichtungen [1]) näher beschrieben.

Die etwa 1·8 cm weite Glasröhre *a*, Fig. 33, ist auf ihrer äusseren Fläche in einer Länge von circa 21 cm mit Stanniol überzogen. In der einen Oeffnung der Röhre (bei *b*) befindet sich eine innen versilberte oder mit Stanniol beklebte Glasröhre eingeschmolzen, deren Durchmesser nur 1 cm beträgt, so dass zwischen dieser inneren Röhre und der äusseren Mantelröhre ein Zwischenraum bleibt, in welchem das durch *d* eintretende Sauerstoffgas passiren kann. Da das Ende *c* der inneren Röhre zugeschmolzen ist, so bleibt dem Sauerstoffgas nur der Ausweg durch *e* gestattet. Die beiden Metallbelegungen werden mit einem kräftigen Inductionsapparate [2]) verbunden, während man durch concentrirte Schwefel-

Fig. 33.



säure getrocknetes Sauerstoffgas bei *d* in langsamem Strome eintreten lässt. Die Fortleitung des ozonisirten Gases geschehe mittelst Korkverbindung, etwa in der aus der Figur 33 ersichtlichen Weise, und nicht unter Anwendung von Kautschukstopfen oder -Schläuchen, weil diese viel Ozon consumiren und zerstört werden.

c. Ozongehalt des elektrolytisch abgeschiedenen Sauerstoffs. Das bei der galvanischen Wasserzersetzung resultirende Sauerstoffgas besitzt den Ozongeruch in hohem Grade und bläut einen mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen Papierstreifen augenblicklich.

Um das ozonhaltige Gas in constantem Strome zu erhalten, verschliesst man den einen Schenkel einer mit reiner verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure und 10 Thle. Wasser) gefüllten U-Röhre mit einem trockenen, die Gasleitungsröhre und die positive Elektrode (Kohlenpol) tragenden Kork. Das bei der Elektrolyse entwickelte ozonisirte

---

[1]) Bei Mechanikus Heller in Nürnberg zu haben. — [2]) Neuerdings empfehlen Gianetti und Volta statt des Inductionsapparates eine Holtz'sche Influenz-Electrisirmaschine zu verwenden, welche bei langsamem Passiren des Sauerstoffs etwa den dreifachen Ozongehalt liefere. (Gazz. chim. ital. 4, 471; 5, 439. Im Auszug: Jahresber. f. reine Chemie 1874, 12 u. 1875, 9.)

Sauerstoffgas leitet man ohne Anwendung von Kautschuk in dünne Jodkaliumstärkelösung oder in sehr verdünnte Indigolösung etc.

d. Das aus übermangansaurem Kalium durch Schwefelsäure abgeschiedene Sauerstoffgas ist stark ozonisirt. In einem kleinen, mit Korkstopfen versehenen Gasentwickelungskölbchen, dessen Trichterröhre in einem Präparatengläschen steht, übergiesse man 2 Thle. krystallisirtes und vollständig trockenes übermangansaures Kalium allmählig mit 3 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure.

Wird das entweichende Gas ohne Anwendung von Kautschukverbindungen in ein mit sehr verdünnter Indigolösung gefülltes Reagenzröhrchen geleitet, so tritt nach einigen Augenblicken Entfärbung ein.

Lässt man das Gas in ein Kölbchen treten, in welchem sich eine blank geputzte Silbermünze befindet, so überzieht sich diese in wenigen Secunden mit einem grauschwarzen Ueberzuge von Silbersuperoxyd.

Werden mit Bleihydroxyd [1]) bestrichene Papierstreifen statt der Silbermünze in das Kölbchen gebracht, so entsteht braunes Bleihyperoxyd.

Mit der Lösung von essigsaurem Manganoxydul getränkte Fliesspapierstreifen nehmen in dem ozonhaltigen Gase gleichfalls braune Farbe an in Folge der Bildung von Manganhyperoxyd.

Ein Fliesspapierstreifen, welcher zuerst in Bleizuckerlösung und dann in Schwefelwasserstoffwasser getaucht worden war, ist mit braunschwarzem Schwefelblei überzogen. Bringt man nun einen solchen Papierstreifen in das ozonhaltige Gas, so wird er sofort gebleicht, indem weisses, schwefelsaures Blei entsteht.

e. Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffs bei langsamer Verbrennung des Phosphors. Mehrere Stunden vor der Vorlesung bringe man einige Stücke reinen Phosphors in einen recht grossen Glasballon. (Ein zur Versendung der Schwefelsäure etc. verwendet gewesener Ballon lässt sich ganz gut verwenden, doch genügt auch ein kleineres Gefäss.) In den Ballon ist so viel schwach laues Wasser zu giessen, dass der Phosphor, zur Hälfte wenigstens, herausragt. Die lose mit einem Korke verschlossene Flasche muss nun mehrere Stunden an einem 16 bis 20° Temperatur besitzenden Orte sich selbst überlassen bleiben, damit die Ozonisation genügend stattfindet. Alsdann enthält die im Ballon vorhandene Luft so viel Ozon, dass Papierstreifen, welche mit Jodkaliumstärkekleister, mit Bleihydroxyd, mit Schwefelblei oder mit Manganacetatlösung imprägnirt sind, beim Einhängen in den Ballon nach wenigen Augenblicken die bereits oben erwähnten Oxydationserscheinungen zeigen.

f. Ozonbildung bei Verbrennungen im Sauerstoff resp. in der Luft. Ein etwa 1 l fassender Kolben wird über Wasser ganz mit

[1]) Dieses erhält man durch Fällen einer Bleilösung mit etwas Natronlauge und einmaligem Auswaschen durch Decantation genügend rein. Die Papierstreifen werden in den nassen Niederschlag eingetaucht.

Sauerstoffgas gefüllt; dann giesst man rasch etwas verdünntes Jodkalium enthaltenden Stärkekleister in den Kolben und führt eine kleine Wasserstoffflamme, welche aus einer Platinspitze brennt, in den horizontal gehaltenen Kolben ein. Nach einer viertel Minute etwa wird die Wasserstoffflamme entfernt und der Inhalt des Gefässes umgeschüttelt; die Bildung blauer Jodstärke beweist sofort die Gegenwart von Ozon.

Da die Verbrennung hier in reinem Sauerstoff erfolgt, so ist diese Reaction nicht auf die Bildung von salpetriger Säure zurückzuführen, welche in geringer Menge bei Verbrennungsprocessen in der Luft entsteht.

2. Zerstörung des Ozons durch Hitze.

Das mittelst des Ozonisators (Fig. 33) hergestellte ozonreiche Sauerstoffgas wird in langsamem Strome durch eine zweikugelige Röhre und hierauf in ein Gefäss mit verdünntem Jodkaliumkleister eingeleitet, wobei sich derselbe blau färbt. Dann erhitzt man die beiden Kugeln durch zwei Gaslampen zum Glühen und führt das Gas in frische Jodkaliumkleisterlösung [1]), welche nun nicht mehr gefärbt wird; die Zerlegung des Jodkaliums und Färbung der Flüssigkeit tritt aber alsbald ein, wenn sich die Kugeln nach Entfernung der Gaslampen wiederum genügend abgekühlt haben.

3. Oxydationswirkungen des Ozons

auf Jodkalium, Indigo, Schwefelblei, Silber, Bleihydroxyd und essigsaures Manganoxydul sind bereits oben S. 60 erwähnt.

Wasserstoff.

§. 1.

Gewinnung des Wasserstoffs.

1. Durch Zersetzen des Wassers mittelst Natrium.

a. Lange unter Steinöl aufbewahrt gewesenes Natrium kann leicht, wenn es in eine mit Wasser gefüllte, umgestürzte Glasglocke gebracht wird, nicht ungefährliche Explosionen hervorrufen. Man vermeidet dies dadurch,

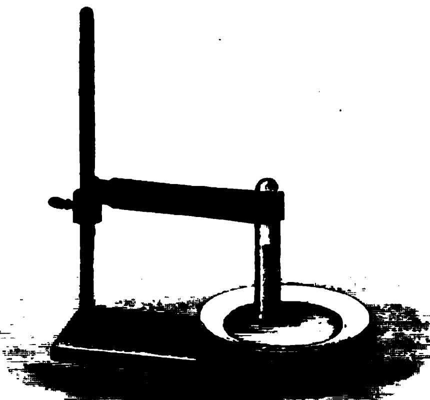
---

[1]) Dass hierbei die Gasleitungsröhre, durch welche das Gas in die Kleisterflüssigkeit tritt, abgespült oder durch eine andere reine ersetzt werden muss, ist wohl selbstverständlich.

dass man einen einerseits verschlossenen Glascylinder mit Quecksilber füllt, in einer Quecksilberwanne umdreht und nur ganz wenig Wasser mit Hülfe einer Hakenpipette in seinen oberen Theil aufsteigen lässt [1]). Ein erbsengrosses Stückchen Natrium von anhängendem Steinöl und der bräunlichen Rinde befreit, wickelt man in Fliesspapier ein, damit es sich nicht mit dem Quecksilber amalgamire und bringt es unter die Oeffnung des Cylinders. Das Natrium steigt in die Höhe, gelangt zum Wasser und indem dieses zersetzt wird, füllt sich der Cylinder zum Theil mit Wasserstoffgas.

b. Gefahrlos [2]) lässt sich der Versuch auch in folgender Weise anstellen. — Von einer grösseren Stange auf der Schnittfläche recht homogenen Natriums schneide man die bräunliche Rinde weg und prüfe, ob ein Stückchen, etwa von der Grösse einer Bohne, auf Wasser geworfen, dasselbe ruhig und ohne Explosion (obwohl manchmal unter Entzündung) zersetzt. Ist dies der Fall, so kann man getrost von derselben Metallstange erbsengrosse, von der Rinde befreite Stückchen herausschneiden und in einem etwas weiten, dünnwandigen Glascylinder aufsteigen lassen, der ebenso wie die Wanne, in welcher er umgestürzt wurde, mit destillirtem Wasser gefüllt ist, Fig. 34. Erst wenn das eine Natriumstückchen verschwunden ist, lasse man ein zweites folgen.

Fig. 34.



Es gelingt nicht immer leicht, das Natrium rasch unter den Cylinder zu bringen, denn wenn man es an einen Draht angedrückt oder mit der Pincette gefasst hat, so ereignet es sich oft, dass das Metall — kaum im Wasser — schmilzt und auf dessen Oberfläche, aber ausserhalb des Cylinders, steigt. Um hiergegen sicher zu gehen und den ganzen Versuch mit grösster Ruhe ausführen zu können, lässt man den Cylinder nur wenig in das Wasser der Wanne tauchen, wirft das Natrium auf die Oberfläche des Wassers und deckt ein kleines Löffelchen aus weitmaschigem Drahtnetz über die rotirende Metallkugel, drückt sie unter

[1]) Da es nicht ganz leicht ist, wenig Wasser dem Quecksilberdrucke entgegen zu blasen, so suche man sich erst einige Uebung in der Manipulation anzueignen. — [2]) Mir wenigstens ist der sehr oft so ausgeführte Versuch noch nie missglückt.

die Oeffnung des Cylinders und lässt sie durch Umdrehen des Löffels in jenem aufsteigen. Aus einem einerseits kreisförmig gebogenen Drahte lässt sich leicht ein solches Löffelchen herstellen, wenn man ein rundes Stückchen des weiten Drahtgewebes um den Finger herum in Falten legt, und das so erhaltene Hütchen grösstentheils durch den Drahtring hindurchschiebt und den schmalen Rand um letzteren herumbiegt.

Zur vollkommenen Sicherheit bei der Ausführung dieses Versuches kann auch noch die Vorsichtsmaassregel getroffen werden, dass man den Cylinder, soweit er aus dem Wasser herausragt, mit einer Kappe von Eisenblech bedeckt, damit eine eventuell eintretende Explosion keine gefährlichen Folgen haben kann. Die Blechkappe ist mit einem knieförmig gebogenen Einschnitte zu versehen, in welchem der Klammerarm, der den Cylinder trägt, freien Spielraum hat und die Kappe festhält, wenn er sich durch Drehung derselben im horizontalen Theile des Einschnittes befindet. Doch scheint mir eine solche Vorsichtsmaassregel unnöthig, wenn die angegebene Prüfung den gutartigen Charakter der Natriumstange constatirt hat.

Fig. 35.



c. Weil es sich doch vielleicht ereignen kann, dass die im Cylinder rotirende Natriumkugel sich an die Glaswand anhängt und Zerspringen verursacht, so kann man das Natrium auch unterhalb des Cylinders durch einen umgekehrten Sieblöffel von Blech (mit etwa stricknadeldicken Löchern) von dem Aufsteigen zurückhalten.

d. Auch in der Weise lässt sich der Versuch ausführen, dass man ein vom anhängenden Steinöl befreites erbsengrosses Natriumstückchen in etwas Drahtnetz einwickelt und mit der Zange in das Wasser unter den Cylinder hält.

Da es bei diesen Versuchen ja nicht darauf ankommt, grössere Mengen Wasserstoffgas darzustellen, so möchte die gleichzeitige Anwendung mehrerer Natriumkügelchen, welche jedes für sich in Drahtnetz eingewickelt sind und mit einem grösseren Sieblöffel von Blech unter einen weiten Glascylinder geführt werden [1]), doch zu vermeiden sein, indem bei leicht explodirendem Natrium die Netzumwickelung (wie ich selbst beobachten konnte) keinen Schutz gewährt.

2. Durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. Da es bei diesem Versuche ebenfalls nur darauf ankommt, das Auftreten von freiem Wasserstoff nachzuweisen und nicht bedeutendere Mengen des Gases darzustellen, so kann man die lästige Anwendung des mit Kohle geheizten Windofens, in welchem ein mit Nägeln gefüllter Flintenlauf zum Glühen erhitzt wird, umgehen, denn man erhält schon

[1]) Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie. 5. Aufl., S. 5.

eine vollständig ausreichende Menge des Gases, wenn man eine mit eisernen Nägeln oder Drehspähnen gefüllte, etwa 40 cm lange, glasirte Porcellanröhre von der Dicke der Verbrennungsröhren im Lampenofen ohne Rinne zum Glühen erhitzt [1]) und die Dämpfe von siedendem Wasser, die sich aus einem Glaskölbchen entwickeln, darüber leitet. Damit das überhitzte Porcellan nicht durch zu viel herabfliessendes Wasser Risse

Fig. 36.



erhält, ist der ganze Lampenofen sammt Röhre etwas schief aufzustellen, so dass das anfänglich in der Röhre condensirte Wasser stets wieder in den Kolben zurückfliesst.

Es ist absolut nöthig, dass der Kork des Wasserkolbens ausser der Dampfleitungsröhre noch ein Sicherheitsrohr trägt, welches die Gefahr des Zurücksteigens des Wassers der Wanne in die glühende Röhre vollkommen beseitigt. Ist das Sicherheitsrohr ein zweimal gebogenes, so darf die Biegung nur mit wenig Wasser, nicht mit Quecksilber, gefüllt sein, am besten dient aber ein gerades, langes Trichterrohr, welches wenig in das Wasser des Kölbchens taucht. Sobald die Luft ausgetrieben ist, fängt man das Gas in der pneumatischen Wasserwanne in Cylinder auf.

3. Zersetzung der Alkalimetallhydroxyde durch Eisen, Zink und Aluminium. Während beim Erhitzen von Wasser mit Eisen, ersteres schon lange unter der Rothglühhitze entweichen und also der Zersetzung entgehen würde, lassen sich die Hydroxyde des Kaliums

---

[1]) Das Anheizen der Porcellanröhre kann einige Zeit vor der Anstellung des Versuchs (auch wohl vor der Vorlesung) begonnen werden; dünnwandige Röhren sind in 5 Minuten glühend.

und Natriums, zum starken Glühen erhitzen, ohne den in ihnen enthaltenen Wasserrest (OH) zu verlieren.

Mit Eisenfeile zum Glühen erhitzt, wird aus Kalium- und Natriumhydroxyd Wasserstoff entwickelt. Etwa 20 Theile Eisenfeile werden mit 1 Theil feingepulvertem Aetzkali innig vermengt und in einem grossen Reagenzröhrchen erhitzt, nachdem man dasselbe mit einem Kork verschlossen hatte, dessen Durchbohrung eine oben zur offenen Spitze ausgezogene Kugelröhre trägt. Die Kugel der letzteren enthält etwas Baumwollwatte, um sich condensirende Wasserdämpfe zurückzuhalten. Das entweichende Wasserstoffgas wird entzündet, nachdem die Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist.

Kalilauge in einem Kölbchen mit einem Gemisch von Zinkstaub und Eisenpulver erhitzt, entwickelt lebhaft Wasserstoffgas, welches an der Mündung einer beiderseits offenen Glasröhre, welche mit Hülfe eines Korks den Verschluss des Kölbchens bildet, entzündet wird, sobald man annehmen kann, dass alle Luft ausgetrieben ist.

Aluminium in Form von Blechschnitzel statt des Zinkeisengemisches verwendet liefert eine äusserst stürmische Wasserstoffentwickelung.

4. Aus Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Diese bequemste aller Gewinnungsmethoden des Wasserstoffs erfordert das Zink in zerkleinertem Zustande. Entweder verwendet man Schnitzel von Zinkblech (Abfälle) oder granulirtes Metall. Um Letzteres zu gewinnen, giesst man das in einem hessischen Tiegel geschmolzene, nicht allzustark erhitzte Zink in dünnem Strahl in einen mit Wasser gefüllten Kübel, dessen Inhalt durch tüchtiges Umrühren in fortwährender Bewegung erhalten wird.

Die mannigfaltigsten Constructionen für Gasentwickelungsapparate sind in Anwendung gekommen.

Die einfachste Vorrichtung besteht in einer Glasflasche, die etwa zwei Finger hoch mit dem granulirten oder zerschnittenen Zink gefüllt ist, und durch deren Kork eine bis fast auf den Boden der Flasche reichende Trichterröhre und eine kurz unterhalb des Korks abgeschnittene (wie Fig. 37 a. f. S. zeigt), mehrfach gebogene Gasleitungsröhre führt. Entweder übergiesst man das Zink zunächst einige Finger hoch mit Wasser und fügt dann unter Umschwenken soviel englische Schwefelsäure durch das Trichterrohr zu, dass die Gasentwickelung die gewünschte Stärke hat — und diese Verfahrungsweise ist für Vorlesungszwecke häufig die bequemste —, oder man stellt sich vorher eine verdünnte Säure her, indem man die concentrirte unter Umrühren in etwa 8 bis 10 mal soviel Wasser (dem Gewichte nach, und ja nicht umgekehrt: das Wasser in die Schwefelsäure) fliessen lässt und das erkaltete Gemisch nach Bedürfniss durch die Trichterröhre in die Flasche giesst. Dabei ist Sorge zu

tragen, dass gleich anfangs das untere Ende der Trichterröhre durch die verdünnte Säure abgesperrt worden, da sonst das Gas auch durch den Trichter entweicht.

Hauptbedingung ist, dass der Apparat vollständig schliesst, was sich am sichersten dadurch constatiren lässt, dass man das äussere Ende der Gasleitungsröhre mit dem Finger oder mit einem kleinen Stückchen Kautschukschlauch verschliesst, in welchem ein Glasstäbchen steckt, und nun Wasser in den Trichter giesst, bis dessen Gefäss gefüllt ist. Schliesst der Apparat, so wird das Niveau im Trichter nicht sinken.



Fig. 37.

Ist die obere Oeffnung des Letzteren so klein, dass sie sich durch den Ballen der Hand luftdicht verschliessen lässt, so hat man nur nöthig, wenn dieses geschehen ist, mit dem Munde am Gasleitungsrohr zu saugen, und dessen Oeffnung mit der Zunge zu verschliessen. Ist der Apparat vollkommen dicht, so wird die Zunge durch den Luftdruck stark an die Röhre angepresst.

Vorsichtsmaassregeln beim Auffangen resp. Entzünden des Wasserstoffgases. Etwa undichte Stellen des Apparates können mit Wachs zugestrichen werden und es ist dies nicht allein wegen des Gasverlustes nöthig, sondern auch deshalb, weil sich leicht Luft mit dem Wasserstoff mischen und so gefährliche Explosionen verursachen kann. Aus demselben Grunde darf man das Gas nie auffangen oder direct entzünden, bevor alle atmosphärische Luft aus der Entwickelungsflasche und den damit verbundenen Apparaten (Trockenröhren, Waschflaschen u. s. w.) durch das ausströmende Wasserstoffgas ausgetrieben ist. Man lasse daher das sich entwickelnde Gas stets je nach der Grösse des Apparates einige Minuten in die Luft gehen, ehe es aufgefangen oder entzündet wird. Zur grösseren Sicherheit empfiehlt es sich, das austretende Gas in einem Probirröhrchen aufzufangen und dessen Inhalt zu entzünden; brennt das Gas ruhig ab, nachdem es sich unter schwacher Verpuffung entzündet hatte, so ist der Apparat luftfrei; enthielt die aufgefangene Probe aber noch atmosphärische Luft, so schlägt die Flamme mit pfeifendem Geräusch sofort bis zum Boden des Röhrchens. Statt über Wasser kann man das Röhrchen auch so füllen, dass man es leer über das aufwärts gebogene Ausströmungsrohr des Entwickelungsapparates hält, so

dass dieses bis zu seinem Boden hinaufreicht, Fig. 38. Noch während Gas austritt, wird das Röhrchen langsam in die Höhe gehoben, mit dem Daumen verschlossen und stets mit der Mündung nach abwärts einer Flamme genähert.

Um sich vollständig vor Explosionen der oft ziemlich grossen (z. B. der Kipp'schen) Entwickelungsapparate sicher zu stellen, ist es sehr empfehlenswerth, an Letztere ein etwa 10 cm langes und 1 cm weites Glasröhrchen anzubringen, welches ungefähr 10 runde Scheibchen aus engmaschigem Drathnetz enthält, die ziemlich dicht an der Glaswand anschliessen und durch Baumwollwatte auseinandergehalten sind. Die Flamme kann dann nicht in das explosible Gasgemisch zurückschlagen, da sie durch die Drathnetze ausgelöscht wird. Ob das Röhrchen richtig gefüllt ist und somit wirklich schützt, mag dadurch geprüft werden, dass man es auf die Glasröhre des zur Leuchtgasexplosion (s. d.) benutzten Apparates setzt und den dort beschriebenen Versuch ausführt; es darf keine Explosion eintreten.

Fig. 38.



Fortleiten und Trocknen des Gases. Um das Gas von mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen zu befreien, leitet man es entweder durch eine locker mit Baumwolle oder besser mit Chlorcalcium gefüllte Röhre oder durch eine Waschflasche, welche concentrirte Schwefelsäure enthält, Fig. 39. In den beiden letzteren Fällen wird das Gas gleichzeitig getrocknet. Soll Dasselbe am Entwickelungsapparat direct entzündet werden, so ist es zweckmässig, die gebogene Glasröhre, durch welche das Gas austritt, an ihrem in das Innere des Gefässes reichenden Ende schief abzuschneiden [1]), damit sich hier ansetzende Tropfen leicht wieder in die Flasche herabfallen und nicht durch momentanes Verschliessen der Röhre den

Fig. 39.



1) Dies ist leicht durch Abschleifen des Röhrenendes auf einem nassen Sandstein auszuführen.

Gasstrom unterbrechen. Auch durch Anbringen einer seitlichen Oeffnung an der Gasausströmungsröhre dicht unterhalb des Stopfens lässt sich der gewünschte Zweck erreichen. Eine solche Oeffnung stellt man leicht mittelst einer guten runden Feile her, nur wird die Röhre selbstverständlich an dieser Stelle etwas zerbrechlich und muss deshalb vorsichtiger behandelt werden. Auch durch Aufblasen der mit dem Löthrohr erhitzten Stelle der Röhre lässt sich ein Loch erzeugen. Versäumt man diese hier angegebenen Vorkehrungen, so ereignet es sich oft, dass die Wasserstoffflamme fortwährend zuckt, ja sogar ganz erlischt.

Auffangen. Soll das Gas in der pneumatischen Wanne aufgefangen werden, so ist das vorherige Waschen oder Trocknen natürlich überflüssig.

Man kann es jedoch auch seines geringen specifischen Gewichtes wegen ganz einfach in der Weise auffangen, dass man das Gas, wie oben angegeben, durch eine vertical aufwärts führende Röhre bis zum Boden der über die Röhre gestülpten Cylinder etc. leitet. Die atmosphärische Luft wird nach unten zu aus dem Gefäss herausgedrückt, doch muss der Gasstrom bei dieser Auffangmethode ziemlich stark sein, weil sonst zuviel Luft in das Gefäss hineindiffundirt und Knallgas gebildet wird, welches unter Umständen zu gefährlichen Explosionen Veranlassung geben kann.

Verunreinigungen des Gases. Die Reinheit des Gases hängt vorzugsweise von der Reinheit der Materialien ab, trotzdem kann dasselbe stark mit Schwefelwasserstoff verunreinigt sein, wenn die concentrirte Schwefelsäure, und sei es auch nur wenige Augenblicke, in unverdünntem Zustand das Zink überdeckte. Wird die Säure durch das Trichterrohr eingegossen, so lagert sie sich ihres hohen specifischen Gewichts halber, am Boden des Gefässes und kommt so in directe Berührung mit dem Zink. Deshalb ist es nöthig, um die Bildung von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, den Inhalt der Entwickelungsflasche während des Eingiessens der Schwefelsäure umzuschwenken. Das käufliche in dicken Platten vorkommende Zink enthält häufig Arsen und liefert daher ein arsenhaltiges Gas; Zinkblech dagegen ist frei von jener Verunreinigung und daher stets anzuwenden, wo ein Arsengehalt das Gelingen des Versuchs schädigt.

Beschleunigung der Gasentwickelung durch Platinchlorid. Sehr reines Zink entwickelt äusserst langsam Wasserstoffgas und selbst stark vermehrter Säurezusatz beschleunigt den Process nicht. In solchem Fall wird die Gasentwickelung viel lebhafter, wenn man ein Stückchen Platindrath oder Blech zu dem Zink bringt; noch viel kräftiger wirken einige Tropfen Platinchlorid, welche durch die Trichterröhre mit etwas Wasser eingespült werden. Bei Anwendung dieses Hülfsmittels ist insofern Vorsicht nöthig, als die allzu stürmisch werdende Gasentwickelung die Flüssigkeit zum Aufschäumen und Uebersteigen veranlassen kann.

Constante Wasserstoffapparate. Die mannigfaltigsten Combinationen sind ausgedacht worden, um Apparate herzustellen, die einen constanten Gasstrom liefern und stets zum Gebrauche fertig sind.

Für Vorlesungszwecke sind die nach Kipp'schem Princip construirten Apparate wohl die elegantesten und auch bequemsten. Eine solche Vorrichtung besteht aus einem in der Mitte eingeschnürten Glasgefäss (*dab*) Fig. 40, in dessen obere Oeffnung vollkommen luftdicht eingeschliffen ein grosser bauchiger Glastrichter passt, welcher sich oben zu einem engen Hals verjüngt. Die Röhre dieses Trichters reicht durch die Einschnürung des Gefässes bei *a* hindurch in dessen unteren Theil *d*, so dass zwischen der Röhre und der Glaswand an der engsten Stelle nur wenig Raum bleibt.

Fig. 40.



Der obere Theil des Gefässes (*b*) wird nun durch die seitliche Oeffnung *e* mit gekörntem Zink gefüllt, worauf man diese Tubulatur mit einem durchbohrten Kork verschliesst, welcher das mit Glashahn versehene Gasleitungsrohr trägt. Durch den Trichter füllt man nun soviel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) ein, dass das Zink völlig überdeckt ist und schliesst den Hahn *e*.

Der sich entwickelnde Wasserstoff hat keinen Ausweg und drückt daher die Säure in den Trichter hinauf, so lange das Zink noch von ihr bespült ist; dann hört die Gasentwickelung von selbst auf. Beim Oeffnen des Hahns wird das entwickelte Gas sammt dem grössten Theil der im Apparat enthalten gewesenen Luft durch den Druck der hohen Flüssigkeitssäule herausgepresst. Nach mehrmals wiederholtem Schliessen des Hahns und darauffolgendem Ausströmenlassen des entwickelten Gases wird die atmosphärische Luft völlig augetrieben, und der Apparat kann beliebig verwendet werden.

Nach längerem Gebrauch, wenn die Säure ihrer Sättigung nahe ist, lässt man sie durch die Tubulatur unten bei *d* ausfliessen und ersetzt sie durch frische. Bei längerem Nichtgebrauch dieses Apparates ereignet es sich manchmal, dass das untere Ende der Trichterröhre durch das auskrystallisirte Zinksulfat verstopft wird und sich durch einen von oben her eingeführten Kupfer- oder Messingdrath nicht wieder frei machen lässt. Dann ist der Apparat natürlich auseinander zu nehmen. Wenn man jedoch fortwährend einen starken glatten Kupferdrath in der Trichterröhre stecken lässt, so kann man zeitweilig die etwa lose ansitzenden Krystalle entfernen oder durch Herausziehen des Drathes wenigstens eine

Oeffnung herstellen, die sich beim Gebrauch des Apparates durch die durchfliessende warme Flüssigkeit bald vergrössert und so die Communikation wieder völlig frei macht.

Eine einfachere, fast dieselben Dienste leistende Vorrichtung kann aus zwei dicht am Boden tubulirten, etwas grossen Flaschen zusammengesetzt werden (Fig. 41). Der Boden der einen Flasche *A* wird mit Bimsstein- oder Holzkohlenstücken bis über den unteren Tubulus gefüllt und oben auf eine etwa zwei Finger hohe Schicht granulirtes Zink gebracht. Die obere Oeffnung dieser Flasche ist mit einem Stopfen versehen, welcher

Fig. 41.



das mittelst eines Hahns verschliessbare Gasleitungsrohr trägt. Die unteren Tubulaturen der Flaschen sind nach der auf der Zeichnung ersichtlichen Weise verbunden, so dass durch den weiten Kautschukschlauch vollkommene Communikation hergestellt ist. Wird die verdünnte Schwefelsäure in die Flasche *B* eingegossen, so steigt sie, wenn der Hahn *R* geöffnet ist, auch in *A* in die Höhe und veranlasst durch die Berührung mit dem Zink daselbst die Entwickelung von Wasserstoffgas. Durch Schliessen des Hahns wird alle Säure wieder nach *B* zurückgedrängt, so dass die Gasentwickelung nach kurzer Zeit von selbst aufhört. Durch Hochstellen des Gefässes *B* lässt sich auch ein stärkerer Gasdruck hervorbringen.

Statt eines mit Hahn versehenen gläsernen Gasleitungsrohres kann man selbstverständlich auch eine gewöhnliche Röhre verwenden, welche am äusseren Ende mit einem Kautschukschlauch in Verbindung steht, der durch einen Schraubquetschhahn verschlossen werden kann.

Siehe auch den bei Schwefelwasserstoff empfohlenen Apparat.

§. 2.

Eigenschaften des Wasserstoffs und Versuche mit demselben.

Versuche, welche das geringe specifische Gewicht des Wasserstoffs charakterisiren. 1. Um das geringe specifische Gewicht des Gases im Verhältniss zu unserer Atmosphäre zu zeigen, hebe man einen in der pneumatischen Wanne mit Wasserstoff gefüllten Cylinder mit der Oeffnung nach unten in die Höhe und führe eine brennende Wachskerze an einem Drath an die Mündung des Cylinders. Wenn das Gas sich entzündet hat, kehre man den Cylinder um, worauf sogleich aller Wasserstoff in die Höhe steigt, und die Flamme sehr gross wird, aber bald erlischt.

2. Aus einem Gefäss, dessen Mündung sich oben befindet, steigt das Gas sofort in die Höhe, während sich Luft an seine Stelle begiebt. Ein mit Wasserstoff gefüllter Cylinder wird eine Minute lang aufrecht hingestellt; die alsdann eingeführte Kerze brennt ruhig im Innern des Cylinders weiter und kann natürlich keine Entzündung des bereits entwichenen Gases bewirken.

3. Ueberfüllen des Wasserstoffs nach aufwärts durch die Luft. Ein mit dem Gas gefüllter Cylinder, stets mit der Mündung nach unten, wird so an die untere Oeffnung eines anderen verticalen leeren, gleich grossen Cylinders gehalten, wie es Fig. 42 zeigt. Das nach oben entweichende Gas sammelt sich im verticalen Cylinder und wird schliesslich fast sämmtlich dort angekommen sein, wenn man den schräg gehaltenen Cylinder mit seinem Boden allmälig tiefer senkt, bis er schliesslich dem oberen Cylinder gerade gegenüber steht.

Fig. 42.



Im Letzteren lässt sich nun das Wasserstoffgas entzünden, während der untere Cylinder nur atmosphärische Luft enthält.

4. Füllen und Aufsteigenlassen eines Collodiumballons. Ein Ballon von dünner Fischblase oder Collodium, wie man sie jetzt überall im Handel findet [1]), wird durch Aussaugen möglichst von Luft

[1]) Will man sich solche Collodiumballons selbst herstellen, so schwenkt man wasserfreies Collodium in wohl gereinigten und getrockneten Glaskolben herum, so dass die ganze innere Glaswand bis vorn zum Halse (inclusive) damit benetzt ist und lässt dann den Ueberschuss der Flüssigkeit aus dem vertical verkehrt gestellten Kolben ausfliessen. Ist der Collodiumüberzug vollkommen trocken,

entleert, an seinem unteren Ende mit einer aus feinem Seidenfaden gebildeten Schlinge versehen und nun auf eine etwas zur Spitze ausgezogene Glasröhre geschoben, Fig. 43, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, das durch Passiren einer mit Baumwolle oder Chlorcalcium gefüllten Röhre von mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen und Feuchtigkeit befreit ist. Durch den Druck des aus dem Gasometer oder dem Entwickelungsgefäss austretenden Gases wird der Ballon aufgeblasen. Sobald seine Wandungen sich straff anspannen, schliesst man die Gaszufuhr durch Zuziehen der Fadenschlinge ab und entfernt den Ballon von der Glasröhre.

Fig. 43.



Wenn der Faden nicht zu lang und schwer ist, steigt der losgelassene Ballon rasch bis zur Decke des Zimmers, verbleibt daselbst einige Stunden und sinkt dann allmälig wieder herab. In Folge der Diffusion des Wasserstoffs durch die Membran tritt nämlich bald Luft an dessen Stelle, wodurch natürlich die Steigkraft vermindert und schliesslich ganz aufgehoben wird. Ist die Fadenschlinge nicht fest zugezogen, so sinkt der Ballon sehr rasch wieder (nach $^1/_2$ bis 1 Stunde).

---

so wird derselbe am Halse des Kolbens vorsichtig abgelöst; dann binde man den entstandenen Schlauch an eine Glasröhre und bewirke durch Saugen an derselben, dass sich die Collodiumhaut im Innern des Kolbens völlig von dem Glase lostrennt. Durch Eintauchen des Kolbens in heisses Wasser wird dies erleichtert. Die Arbeit ist nicht ganz leicht und der Ballon bekommt bald Risse, wenn seine Wandstärke ungleichmässig ist oder das verwendete Collodium nicht völlig wasserfrei war.

5. **Mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen steigen sehr rasch in die Höhe.** Dieser Versuch ist wegen des häufig sehr vorzeitigen Zerplatzens der Seifenblasen für Vorlesung nicht gerade sehr geeignet. Am sichersten lässt er sich in der Weise ausführen, dass man gute Seifenlösung aus Glycerin- oder Mandelseife unter Zusatz von etwas Glycerin bereitet und ein Tröpfchen der Flüssigkeit mittelst eines Glasstabs auf die oben trichterartig erweiterte Oeffnung einer ziemlich engen vertical gehaltenen Glasröhre bringt, durch welche ein mässig starker Wasserstrom austritt. Die sich bildende Blase muss bei Zeiten durch heftiges Schütteln der Röhre abgelöst werden. Letztere muss daher durch einen biegsamen Kautschukschlauch mit dem constanten Wasserstoffapparat oder Wasserstoffgasometer verbunden sein.

In der Regel bildet sich nach dem Wegschleudern der ersten Blase, welche rasch zur Zimmerdecke steigt, noch eine zweite, dann eine dritte Blase u. s. w.

6. **Wasserstoffgas auf der Wage.** Um zu zeigen, dass Wasserstoffgas leichter ist als ein gleichgrosser Raum Luft, hat man nur nöthig, ein mittelgrosses Becherglas verkehrt auf drei Holzstückchen zu setzen, welche auf der Schale einer Wage liegen, dann diese ins Gleichgewicht zu bringen (dies hat vor der Vorlesung zu geschehen) und nun Wasserstoffgas unter das Becherglas strömen zu lassen. Alsbald steigt die Wagschale in höchst auffallender Weise.

Bestimmung seines specifischen Gewichts.

Will man den obigen Versuch zu einem quantitativen machen und auf ganz einfache, sehr rasch auszuführende Weise constatiren, dass Wasserstoffgas etwa vierzehn und ein halb mal leichter ist als ein gleiches Volumen Luft, so empfehle ich auf folgende Art zu verfahren:

Ein Literkolben, dessen Marke sich etwas hoch oben am Halse befindet, wird mit einem Kautschukstopfen versehen, welcher zwei Glasröhren trägt, Fig. 44 (a. f. S.); von diesen reicht die eine bis zum Boden des Kolbens, während die andere dicht am Stopfen endigt. Beide Röhren tragen an ihren äusseren Enden kurze Kautschukschläuche, über welche Schraubquetschhähne geschoben sind.

Die ganze Vorrichtung wird in der Weise statt der einen Wagschale an eine noch Centigramme anzeigende Wage aufgehängt, wie die Figur dies verdeutlicht.

Man bringt die Wage ins Gleichgewicht (dies hat vor der Vorlesung zu geschehen) und schiebt hierauf in das Schlauchstück der längeren Röhre eine Glasröhre, durch welche ein getrockneter Wasserstoffstrom eintritt (eine Chlorcalciumröhre genügt).

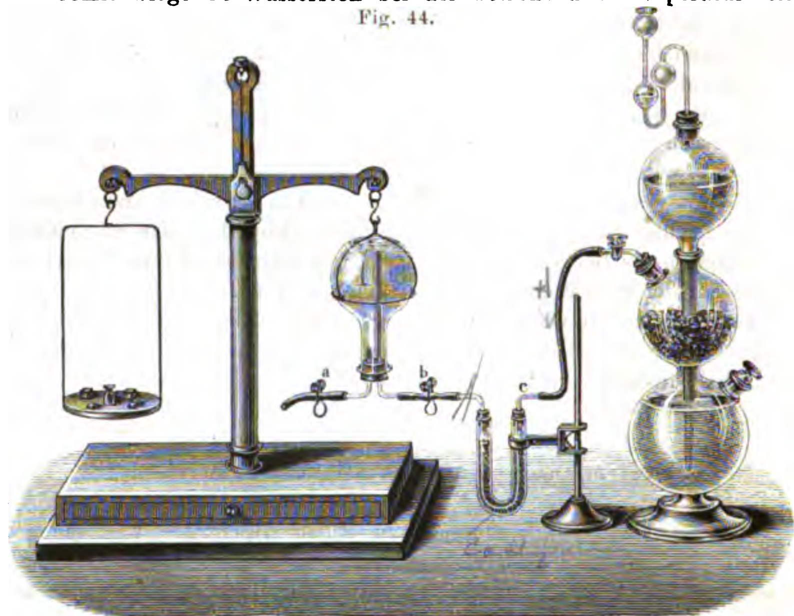
Derselbe wird am besten aus einem grossen constanten Entwickelungsapparat direct zugeführt und nicht aus einem Gasometer, weil dann

das Gas stets etwas lufthaltig ist. Der Wasserstoffstrom sollte ziemlich kräftig sein, damit bald alle Luft ausgetrieben ist. Nach dreiviertel oder einer Minute ist Dies bei starkem Strom vollständig geschehen, man schliesst dann zuerst den Quetschhahn *a*, dann den Hahn *b* und entfernt hierauf die in den Schlauch bei *b* eingeschobene Glasröhre *c*.

Sofort steigt der Wagebalken auf der Seite des Kolbens weit in die Höhe, kommt aber ins Gleichgewicht, wenn man 1·14 gr (bei 15° und 760 mm Barometerstand) Gewichte auf den Boden des Literkolbens legt.

Somit wiegt 1 l Wasserstoff bei der betreffenden Temperatur und

Fig. 44.



dem vorhandenen Luftdruck 1·14 gr weniger als 1 l Luft bei denselben Umständen.

Da nun 1 l Luft bei 15° und 760 mm Druck 1·225 gr wiegt, so muss $1·225 - x = 1·14$ sein, wenn mit x das Gewicht von 1 l Wasserstoff bei den gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen bezeichnet wird. Dann ist

$$x = 1·225 - 1·14 = 0·085.$$

$$\frac{1·225}{0·085} = 14·4;$$

also ist Wasserstoffgas 14·4 mal leichter als ein gleich grosser Raum Luft.

Differirt der Barometerstand und die Temperatur sehr erheblich von 760 mm resp. 15°, so kann man sich leicht die geänderten Zahlen berechnen; bezüglich der Temperatur nach der Formel

$$\text{für Luft: } \frac{1·2932}{1 + 0·003665 \,.\, t^0} \text{ und für Wasserstoff: } \frac{0·0895}{1 + 0·003665 \,.\, t^0}$$

wobei t^0 die betreffende Temperatur bezeichnet, 1·2932 das Gewicht von

1 l Luft bei 0° und 760 mm Druck, und 0·0895 das Gewicht von 1 l Wasserstoff bei diesen Verhältnissen ausdrückt.

Die Differenzen sind bei geringen Schwankungen nicht gross; so werden bei 12° und 760 mm die Zahlen 1·2387 für Luft und 0·0858 für Wasserstoff berechnet; die Differenz beträgt 1·1525 gr, während der directe Versuch bei 12° und 751 mm die Zahl 1·150 ergab. Ist der herrschende Barometerstand von 760 mm wesentlich verschieden, so hat man die auf die Temperatur berechneten Zahlen noch mit dem Bruch $\frac{b}{760}$ zu multipliciren, wobei *b* die betreffende Barometerhöhe bezeichnet.

7. **Rasche Diffusion des Wasserstoffs.**

a. Die mit dem geringen specifischen Gewicht des Wasserstoffgases im Zusammenhang stehende bedeutende Diffusionsgeschwindigkeit desselben lässt sich durch folgenden, sehr instructiven Versuch darthun.

1. Eine 3 bis 4 cm weite und 10 cm lange Glasröhre wird einerseits in der Weise trichterartig ausgezogen, wie es die Fig. 45 zeigt. Dann breite man einen dicken, gleichmässigen Gypsbrei in etwa $^1/_2$ cm hoher Schicht auf einer Glasplatte aus und steche mit dem weiteren Ende der Glasröhre einen Gypsstopfen in dieselbe hinein. Wenn der Brei genügend fest geworden ist, um nicht mehr zu fliessen, aber doch noch nicht ganz erstarrt ist, zieht man die Röhre sammt der in ihr befindlichen Gypsscheibe nach der Seite hin weg, drückt die Gypsscheibe mit Hülfe eines Korkstopfens tiefer in die Röhre ein und giesst nun einige Tropfen dünnen Gypsbreies auf die Gypsscheibe, um den zwischen ihr und der Glaswand befindlichen Zwischenraum völlig auszufüllen. Dann trocknet man den so erhaltenen und eingekitteten Gypsstopfen in gelinder Wärme aus. Das zur engen Röhre ausgezogene Ende des trichterförmigen Gefässes wird nun durch einen circa 20 bis 25 cm langen Kautschukschlauch mit einer etwa 40 cm Länge besitzenden geraden Glasröhre verbunden.


Fig. 45.

Zur Ausführung des Versuchs schiebe man eine unten gebogene, enge Glasröhre von unten durch den ganzen Apparat hindurch bis dicht unter die Gypsplatte, wie die Figur erkennen lässt, verschliesse das obere

weite Ende der Trichterröhre mit einem gut passenden Kautschukstopfen und leite durch die enge, eingeschobene Glasröhre einen Strom von Wasserstoff ein. Dasselbe verdrängt bald alle atmosphärische Luft aus dem Apparat, indem es mit dieser unten ausströmt. Kann man sicher sein, dass der ganze Apparat unterhalb der Gypsplatte mit Wasserstoff gefüllt ist, so zieht man die enge Röhre unter fortwährendem Gaszufluss langsam heraus und taucht das untere Ende des Apparates rasch in ein mit gefärbtem Wasser gefülltes Glas. Wenn jetzt durch Wegnahme des Korkstopfens die Diffusion durch die Gypsplatte ermöglicht wird, so diffundirt der Wasserstoff mit viel grösserer Geschwindigkeit in die atmosphärische Luft hinaus, als diese durch den Gyps in das Innere des Trichtergefässes eindringen kann; in letzterem entsteht somit ein luft- resp. gasverdünnter Raum und das gefärbte Wasser steigt vom Atmosphärendruck getrieben in der Röhre bis etwa 30 cm in die Höhe.

Fig. 46.



Um keine falsche Vorstellung von der Diffusion des leichten Gases hervorzurufen, kann man auch vor Wegnahme des Korkstopfens den Kautschukschlauch in der Weise nach abwärts umbiegen, wie es Fig. 45 zeigt. Die Diffusionserscheinung ist dann ebenso frappant und es hat nicht den Anschein, als ob das Wasserstoffgas einfach in die Höhe stiege und das Wasser nachziehe, wie ein Luftballon die Gondel.

b. Bei etwas abgeändertem Versuchsarrangement lässt sich die Diffusionswirkung noch viel eclatanter darthun.

Eine kleine runde Thonzelle, wie solche zu den galvanischen Batterien verwendet werden, verschliesst man mit einem gut passenden Kautschuk- oder Korkstopfen, durch welchen eine enge Glasröhre *a* führt, Fig. 46. Diese ist andererseits mittelst eines Stück Kautschukschlauchs durch eine andere Röhre soweit verlängert, dass die Gesammtlänge etwa 1 m beträgt. Das unterste Ende

der Röhre reicht durch einen Stopfen in ein mit dunkel gefärbtem Wasser gefülltes Gefäss, dessen andere Tubulatur *b* eine beiderseits offene, oben etwas verengte Glasröhre trägt, welche bis in das Wasser eintaucht, während die lange Röhre *a* nur bis unter den Stopfen herabreicht.

Zur Ausführung des Versuchs lässt man einen recht kräftigen Wasserstoffgasstrom aus einer kleinen Glasglocke austreten (etwa einem gläsernen Vorstoss, wie solche bei Destillationen benutzt werden) und stülpt diese über den Thoncylinder. Fast augenblicklich springt aus der Röhre *b* ein fast 1 m hoher Wasserstrahl empor, da das Wasserstoffgas mit bedeutender Geschwindigkeit durch die Poren des Cylinders in denselben eintritt und somit, weil die vorhandene Luft bei Weitem nicht so rasch herausdiffundirt, im Innern des Cylinders und dem damit communicirenden Gefäss einen beträchtlichen Druck hervorruft.

Wenn der Wasserstrahl aufhört, so ist das Innere des Cylinders und Gefässes zum grossen Theil mit Wasserstoffgas gefüllt; man schiebt dann rasch die Röhre *a* so weit in das Gefäss herab [1]), dass sie tief in das Wasser taucht und entfernt langsam die noch fortwährend Wasserstoffgas zuführende Glocke, während man der Röhre *a* durch Umbiegen des Verbindungsschlauchs *c* die in Fig. 45 gezeichnete Stellung giebt. Durch die rasche Diffusion des im Thoncylinder enthaltenen Wasserstoffs nach aussen entsteht innen ein verdünnter Raum und die gefärbte Flüssigkeit steigt bis fast zum Thoncylinder in die Höhe, während durch *b* Luftblasen eintreten. Die Thonzelle darf nicht nass geworden, oder muss wieder gut ausgetrocknet sein, wenn der Versuch nochmals damit gelingen soll.

c. Gasindicator nach Ansell. Die raschere Diffusion specifisch leichter Gase kann mit Hülfe des nachfolgend beschriebenen Gasindicators, eines Apparates von hoher praktischer Bedeutung, veranschaulicht werden.

Das angewandte Princip besteht darin, dass über dem einen Schenkel eines mit Quecksilber gefüllten U-Rohres ein Gefäss mit poröser Wandung angebracht ist. Sammelt sich ein leichtes Gas in dem Raume, in welchem der Apparat aufgestellt ist, so diffundirt dasselbe durch die poröse Wand und übt auf das Quecksilber einen Druck aus; in Folge dessen steigt dieses im anderen Röhrenschenkel und schliesst hierbei einen galvanischen Strom, in welchen eine elektrische Schelle geschaltet ist.

Der Warnapparat [2]), wie er in vielen Steinkohlengruben im Gebrauch ist, besteht aus einer gusseisernen, hohlen Halbkugel *a*, Fig. 47 a. f. S., an welcher sich eine eiserne U-Röhre befindet. Die Oeffnung der Halbkugel ist durch eine luftdicht eingekittete Platte aus Thonzellenmasse

---

[1]) Das Herabschieben der Röhre im Kautschukstopfen wird sehr erleichtert, wenn die Röhre an der betreffenden Stelle mit etwas Talg bestrichen war. — [2]) Mechanikus J. W. Albert in Frankfurt a. M. fertigt derartige Apparate zu billigem Preise.

verschlossen, dagegen trägt der jenseitige Schenkel der U-Röhre eine sich oben erweiternde Glasröhre *b*, in welcher der Quecksilberspiegel deutlich beobachtet werden kann. Auf den oberen Theil der Glaskugel ist eine Messingfassung aufgekittet, in der ein Metallstift, welcher mit dem einen Pol der galvanischen Batterie in Verbindung steht, mittelst einer feinen Schraube genau so eingestellt werden kann, dass er bei richtiger, horizontaler Stellung des Apparates, den Quecksilberspiegel beinahe berührt.

Die eiserne U-Röhre steht mit einer Klemmschraube in metallischer Verbindung und gestattet so dem bei *c* eintretenden Strom zu dem Quecksilber zu gelangen. Sobald das Quecksilber in Folge des Diffusionsdruckes im Gefäss *a* nur im Geringsten in der Glasröhre *b* steigt, so schliesst sich der Strom und die an beliebiger Stelle in denselben eingeschaltete Schelle beginnt zu ertönen.

Fig. 47.



Durch genaues Einstellen des Stiftes kann dem Apparat sehr grosse Empfindlichkeit ertheilt werden, doch ist dann nöthig, dass er sich an einem Orte befindet, welcher von Temperaturschwankungen wenig berührt wird.

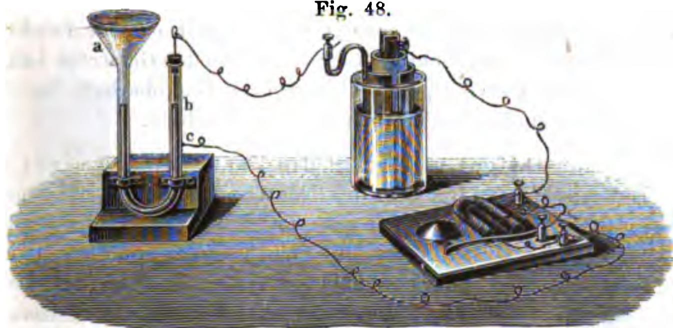
Um diese Vorrichtung zu einem Vorlesungsversuch zu benutzen, lässt man Leuchtgas aus einer unangezündeten Gaslampe in $^1/_4$ bis $^1/_2$ m Entfernung gegen den Apparat strömen und sofort wird die am anderen Ende des Saales aufgestellte Schelle ertönen. Oder man bringt den Warnapparat in einen grossen Kasten, z. B. den Abzugsschrank, in welchem jedoch die zum Kamin führenden Oeffnungen zu schliessen sind und keine Flamme brennen darf. Man öffnet einen Gashahn in dem Schrank und schliesst sofort die Thür desselben. Nach wenigen Augenblicken schlägt die Warnglocke.

Die Selbstanfertigung eines einfacheren Vorlesungsapparates nach diesem Princip bietet keinerlei Schwierigkeiten. Ich verfuhr in folgender Weise:

Eine etwa 20 cm lange Trichterröhre mit ungefähr 6 cm weitem Trichter wurde über einer breiten Schnittbrennerflamme U-förmig umgebogen, wie Fig. 48 zeigt und dann in den Schenkel *b* ein Platindraht eingeschmolzen. Diese für den Ungeübten nicht ganz leichte Arbeit lässt sich am besten so ausführen, dass man die Oeffnung im Trichter durch einen kleinen Kork verschliesst, die betreffende Stelle der Röhre nach dem Anwärmen mit einer möglichst spitzen (z. B. Löthrohr-) Flamme erweicht, dann ausserhalb der Flamme mit dem Drath etwas hineinsticht und denselben rasch wieder herauszieht. Er nimmt ein

dünnes Glasröhrchen als Schweif mit sich, welches dann mit der Scheere ziemlich dicht an der U-Röhre abgeschnitten wird. In die entstandene Oeffnung schiebt man nun den Drath ein und schmilzt mit spitzer Flamme die Glasmasse rings herum an. Wem diese Arbeit nicht gelingt, der erhitze einfach die Stelle der Röhre mit spitzer Flamme bis zum tüchtigen Weichwerden und stosse den glühend gemachten Drath durch die erweichte Glaswand bis ins Innere der Röhre. Alsdann ist möglichst langsam abzukühlen und die Röhre dicht zu berussen, weil sie

Fig. 48.



häufig in Folge der Anhäufung von Glasmasse an der erweicht gewesenen Stelle springt. Sollte das in die Röhre ragende Ende des Platindrathes mit Glasmasse überzogen sein, so feilt man diese durch eine von oben in die Röhre geschobene dünne, runde Feile ab; es genügt, wenn nur an einer Stelle der Drath blossliegt.

In einem Schälchen wird nun Gyps mit so viel Wasser zusammengerührt, dass ein dicker aber noch flüssiger Brei entsteht, welchen man auf eine Glasplatte ausgiesst, so dass sich auf derselben eine Gypsschicht bildet, grösser als die Trichteröffnung und etwa 3 mm dick. Sobald der Gypsbrei anfängt fest zu werden, sticht man mit dem Glastrichter hinein, löst nach kurzer Zeit, sobald der Gyps etwas angetrocknet ist, den ausserhalb des Trichters befindlichen Brei ab und schiebt dann den Trichter, ohne ihn in die Höhe zu heben, sammt der seine Oeffnung überspannenden Gypsplatte über den Rand der Glasscheibe ab.

In aufrechter Stellung befestigt, wird der Trichter bis zum nächsten Tage der Ruhe überlassen, damit die Gypsplatte vollständig austrocknen kann. Dann füllt man durch den Schenkel *b* so viel Quecksilber ein, dass dieses auf beiden Seiten noch etwa 4 cm vom Röhrenende entfernt ist und schiebt in den Schenkel *b* einen kleinen Kork, durch welchen ein eiserner Stift oder ein Platindrath führt, der an seinem oberen Ende mit dem einen Poldrath der Batterie in Verbindung steht. Der Kork muss noch mit einem Einschnitt versehen sein, damit die Luft über dem Quecksilber beim Aufsteigen desselben austreten kann. Der Drath wird fast bis auf die Oberfläche des Quecksilbers herabgeschoben und der ein-

geschmolzene Draht *c* mit dem anderen Pole der Batterie, resp. dem zum Schellenapparat führenden Leitungsdrath verbunden.

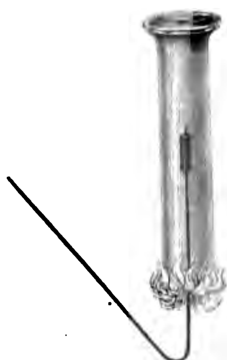
Wenn auch ein wie beschrieben hergestellter Gasindicator an Empfindlichkeit den feiner construirten käuflichen Apparaten nachsteht, so genügt er doch den oben erwähnten Versuchen und allen für Vorlesungszwecke zu stellenden Anforderungen.

Lässt man Wasserstoff oder Leuchtgas in starkem Strome direct gegen die Gypsplatte treten, so steigt das Quecksilber in dem Röhrenschenkel *b* um mehrere Centimeter.

Wasserstoffgas durchdringt Papier mit grosser Leichtigkeit. Ueber den aus einer senkrechten Röhre austretenden Gasstrom halte man ein grösseres Blatt Filtrirpapier und zünde das Gas oberhalb des Papiers an; natürlich entzündet sich Letzteres auch sehr bald.

8. Wasserstoffgas unterhält die Verbrennung einer Kerze nicht. Ein mit Wasserstoff gefüllter Glascylinder wird aus der penumatischen Wanne emporgehoben, und eine an langem Drath befestigte Wachskerze von unten in den Cylinder eingeführt, Fig. 49. Das Gas selbst entzündet sich, die Kerze aber erlöscht; beim Herausnehmen aus dem Cylinder lässt sie sich an der Flamme des brennenden Wasserstoffs wieder in Brand setzen.

Fig. 49.



9. Wasserstoff brennt im Sauerstoff der Luft mit schwach leuchtender Flamme; das Product ist Wasser.

Das Gas wird durch eine Röhre geleitet, welche mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium angefüllt ist, um alle Feuchtigkeit zurückzuhalten. Der aus einer Messing- oder Platinspitze aufwärts ausströmende Wasserstoff wird entzündet, aber erst dann, wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem ganzen Apparate ausgetrieben ist. (Entzündet man Wasserstoffgas, welches aus einer Glasröhre ausströmt, so zeigt die Flamme sehr bald eine gelbliche, durch die Glasbestandtheile verursachte Färbung; deshalb ist eine metallene Spitze vorzuziehen.) Man hält nun eine etwas hohe Glasglocke über die Flamme, so dass sich auf jener der gebildete Wasserdampf condensirt. Die Glocke beschlägt sich sehr rasch, und bald rinnen kleine Wassertröpfchen herab. Bläst man die Wasserstoffflamme aus oder bringt sie durch momentanes Zudrücken eines Verbindungsschlauches durch Unterbrechen der Gaszufuhr zum Erlöschen (was viel leichter auszuführen ist), so wird eine über den unangezündeten Wasserstoffstrom gehaltene Glocke durchaus nicht beschlagen, dagegen tritt dies sofort ein, wenn durch Entzündung des Gasstroms die Verbindung mit Sauerstoff eingeleitet ist.

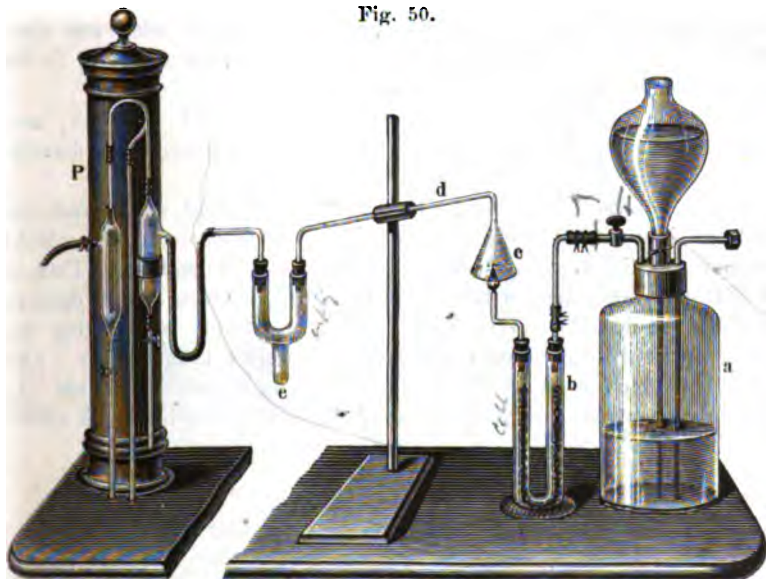
Dabei ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass man die Glasglocke, in

welche das Wasserstoffgas unangezündet einströmte, herumdreht, mit der Mündung nach oben, ehe man den Gasstrom entzündet, weil sonst die Glocke noch mit Wasserstoff gemischte Luft enthält und Explosion eintreten könnte.

Um die Wasserbildung in etwas grösserem Maassstab auszuführen, benutze man einen der Fig. 50 ähnlich construirten Apparat.

Das aus dem Gasometer *a* austretende Wasserstoffgas wird in der Chlorcalciumröhre *b* von Feuchtigkeit befreit und an der Messing- oder Platinspitze entzündet. Der als Verbrennungsproduct gebildete Wasser-

Fig. 50.



dampf wird mittelst eines gewöhnlichen Aspirators oder einer sonstigen Saugvorrichtung in den Glastrichter *c* und von da in die U-Röhre geleitet, welche von aussen durch ein Gefäss mit kaltem Wasser abzukühlen ist. Im unteren Theil der U-Röhre sammelt sich allmälig das gebildete Wasser an.

10. Entzündung des Gases durch Platinschwamm. Statt durch eine Flamme lässt sich Wasserstoffgas auch mit Hülfe feinvertheilten Platins zur Entzündung bringen. Das wenigstens durch Baumwolle getrocknete Gas lässt man aus einer engen Röhre auf einen zuvor ausgeglühten und wieder erkalteten Platinschwamm strömen, welcher mit einer Pincette festgehalten wird.

11. Zündmaschine. Die auf die Entzündbarkeit des Wasserstoffs durch Platinschwamm basirte Zündmaschine hat nur mehr ein historisches Interesse, verdient aber doch in Vorlesungen erwähnt zu werden.

Da sich die Beschreibung ihrer Construction in allen Lehrbüchern findet, und man doch nicht in die Verlegenheit kommt eine solche Maschine verfertigen zu müssen, sei hier nur auf Füllung und Instandhaltung derselben Bezügliches erwähnt.

Vor allen Dingen verwende man arsenfreies Zink (das Zinkblech ist in der Regel solches, weil sich arsenhaltiges Metall nicht gut walzen lässt), das in Form eines rundlichen Stücks an einem Kupferdraht so weit in der inneren Glocke der Zündmaschine herabhängt, dass seine tiefsten Punkte etwa 1 cm höher liegen, wie der untere Rand dieser Glocke. Nach frischer Füllung lasse man den Inhalt der Glocke mehrmals ausströmen, während der Platinschwamm weggenommen oder mit einer Hülle bedeckt ist, damit das noch lufthaltige Gas nicht mit ihm in Berührung kommt und Explosion verursacht.

So lange die Säurefüllung und somit das Gas noch heiss ist, lasse man dasselbe nicht gegen den Platinschwamm ausströmen, da derselbe sonst leicht verdirbt.

Der Platinschwamm muss von Zeit zu Zeit, weil sich Staub und Feuchtigkeit hineinsetzt, ausgeglüht werden, was einfach dadurch geschieht, dass man den Gasstrom auf andere Weise anzündet und seine Flamme den Platinschwamm treffen lässt. Ist Letzterer trotzdem nicht dauernd brauchbar zu machen, so ist Zink oder Schwefelsäure arsenhaltig und müssen entfernt werden oder der Schwamm selbst taugt nichts. Zum Füllen der Zündmaschine verwende man stets vorher verdünnte und nicht zu concentrirte Säure, damit nicht durch Entwickelung von schwefelwasserstoffhaltigem Gas der Platinschwamm verdorben wird.

§. 3.

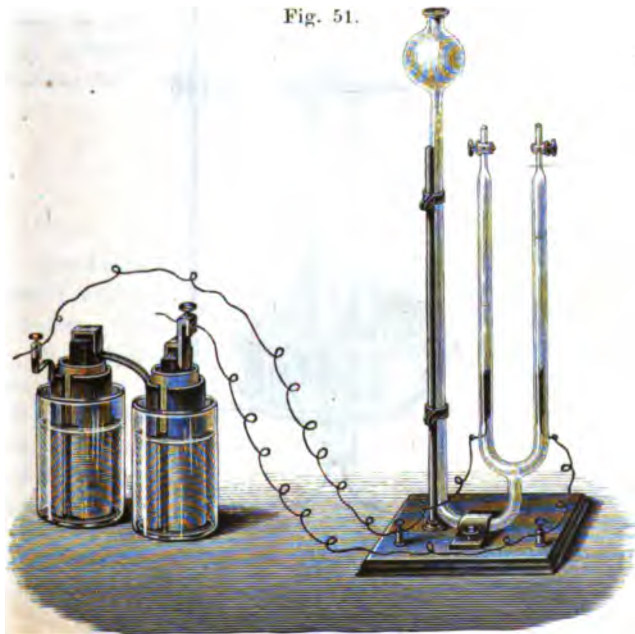
Electrolyse des Wassers.

1. Apparat Fig. 51 besteht aus einer U-förmigen, mit Hähnen versehenen Glasröhre, an deren Krümmung eine aufwärts gebogene Trichterröhre angeschmolzen ist. In den Trichter wird vorsichtig so viel 12fach verdünnte Schwefelsäure (1·1 specif. Gew.) eingegossen, dass die U-Röhre vollständig, bis gerade unter die (natürlich offen stehenden) Hähne gefüllt ist. Nun verbindet man die Poldräthe einer aus mehreren (mindestens vier) Elementen bestehenden, kräftigen galvanischen Batterie (Zink-Kohle oder Zink-Platin) mit den beiden in das U-Rohr eingeschmolzenen Platindräthen, worauf sich sofort an den mit ihnen in Verbindung stehenden Platinplatten innerhalb der Röhre Gasblasen entwickeln. Zunächst lässt man die Gase einige Zeit aus den geöffneten Hähnen ausströmen, so dass das Wasser mit den Gasen gesättigt wird (dies kann bereits vor

der Vorlesung geschehen sein), und schliesst dann gleichzeitig beide Hähne [1]).

Hierdurch werden die ihres Auswegs beraubten Gase genöthigt, das Wasser in der Trichterröhre hinaufzutreiben. Hat sich genug Gas angesammelt, so unterbricht man den Strom, macht auf die Mengenverhältnisse aufmerksam und bringt an die Mündung desjenigen Schenkels der U-Röhre, welche am meisten Gas enthält, einen brennenden Spahn, während der Hahn langsam geöffnet wird; das ausströmende Gas brennt mit blasser Flamme, es ist Wasserstoff. Der Oeffnung des anderen Schenkels

Fig. 51.



nähert man von oben ein vertical gehaltenes [2]), glimmendes Hölzchen, welches beim langsamen Aufdrehen des Hahns vom austretenden Gas hell entflammt wird. Hierdurch ist dasselbe als Sauerstoff charakterisirt.

2. Zerlegung des Wassers durch Electrolyse mit einfacherem Apparat. Die Röhre eines etwas flachen, an seinem Rande circa 10 bis 15 cm weiten Trichters wird mit Hülfe einer Feile und der Sprengflamme (s. d.) in der Weise abgeschnitten, wie es die Fig. 52 (a. f. S.) zeigt. Ein zwei-

[1]) Man hüte sich in den engen Hahnröhren oder den Hähnen selbst Wasser zurückzulassen, denn dieses wird später, wenn das Gas ausströmen soll, zuerst herausgespritzt und kann so die vorgehaltene Kerze oder den glimmenden Spahn auslöschen und somit den Versuch vereiteln. — [2]) Bei anderer Stellung des Holzspahns wird kein Holz vom Gasstrom getroffen, sondern nur glühende Kohle, die sich nicht entflammen kann.

mal durchbohrter Kork verschliesst die untere Oeffnung des Trichters, welcher so zu einem conischen Gefäss umgewandelt wird. Durch den Kork führen zwei Glasröhren und durch diese Platindräthe, an welchen innerhalb des Trichters Blechstreifen desselben Metalls angebracht sind. Man giebt denselben etwa 4 cm Länge und 1·5 cm Breite. Die Glasröhren müssen wenigstens an einem Ende, am Besten demjenigen, welches dem Blechstreifen am nächsten liegt, zugeschmolzen werden, was leicht

Fig. 52.



durch einfaches Erhitzen des vorher an der betreffenden Stelle zu einer offenen aber nicht zu zerbrechlichen Spitze ausgezogenen Röhrenendes erreicht wird. Die Glaswände schmelzen sich, sobald sie weich geworden sind, von selbst luftdicht an die Dräthe an.

Die übrigen Fugen zwischen den Röhren und dem Kork und diesem und der Trichterwandung werden mit Siegellack dicht gemacht. Der Trichter ruht auf dem Ring eines Stativs und wird zu $^2/_3$ mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 12) gefüllt. Zwei einerseits zugeschmolzene Röhrchen — grosse Reagenzröhrchen —, ebenfalls mit dem gesäuerten Wasser gefüllt, verschliesst man mit dem Daumen, dreht sie um, und nimmt den Finger erst weg, wenn die Oeffnung sich unter dem Wasser des Trichters befindet, damit die Röhren vollkommen luftfrei bleiben. Ihre Befestigung

über den Polplatten ist durch Klammern oder Drathringe leicht zu erreichen. Werden nun die äusseren Enden der Platindräthe mit denjenigen einer galvanischen Batterie verbunden, so sammelt sich in der einen Röhre Wasserstoff, während die andere etwa die Hälfte dieses Volums an Sauerstoff aufweist. Wegen der grösseren Löslichkeit des letztgenannten Gases in Wasser erhält man stets etwas zu wenig davon, doch ist das Ueberwiegen des Wasserstoffs nicht besonders auffällig. Wenn sich die Röhrchen genügend mit Gas gefüllt haben, hebt man sie vorsichtig über die Polplatten weg, verschliesst sie noch unter Wasser mit dem Finger und kehrt sie um. Dem grösseren Gasvolum nähert man eine Flamme, an welcher es sich entzündet (Wasserstoff), während ein in das andere Röhrchen getauchter glimmender Holzspahn durch das vorhandene Sauerstoffgas zur sofortigen Entflammung gebracht wird.

§. 4.

Synthese des Wassers.

1. Zur Ausführung des wichtigen Fundamentalversuchs, dass 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff bei ihrer Vereinigung 2 Vol. Wasserdampf liefern, und also eine Condensation um $^1/_3$ eintritt, ist es nothwendig die betreffenden Volumina bei solchen Temperatur- und Druckverhältnissen zu betrachten, die dem gebildeten Wasser gestatten in Dampfform zu existiren. Zu diesem Zweck hat A. W. Hofmann einen trefflich ersonnenen Apparat in seiner Einleitung in die moderne Chemie angegeben.

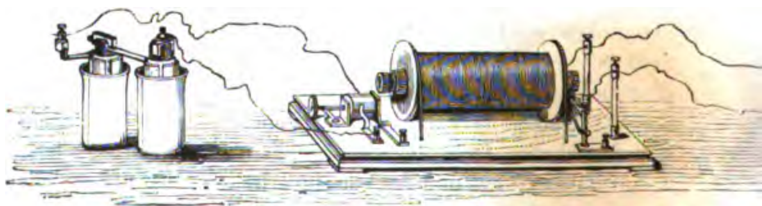
An einer etwa 1 m langen und 10 bis 12 mm weiten Eudiometerröhre sind von ihrem geschlossenen Ende an drei gleich grosse Volumina (von etwa 15 cm Länge) abzutheilen. Die Markirung der Theile kann durch übergestreifte Kautschukringe (schmale Schlauchabschnitte) geschehen. Die Röhre wird völlig mit luftfreiem Quecksilber gefüllt (s. Versuch 2 Seite 86) und ihre Oeffnung in den Quecksilber enthaltenden Kropfcylinder eingetaucht, wobei das Quecksilber in der Röhre auf die Barometerhöhe herabfällt. Eine weitere Glasröhre wird nun mittelst eines durchbohrten Korks um den oberen Theil der Eudiometerröhre befestigt, wie es die Fig. 53 a. S. 86 u. 87 zeigt und der aus einem kleinen Dampfkesselchen entwickelte Wasserdampf in den gebildeten Zwischenraum zwischen dem Eudiometer und der Mantelröhre geleitet. Tritt der Dampf in starkem Strome oben aus, so lässt man elektrolytisch entwickeltes Knallgas (s. d. S. 91) durch das Quecksilber des Kropfcylinders langsam in die Eudiometerröhre eintreten, bis die drei Volume nahezu von dem Gasgemenge erfüllt sind. Dann warte man einige Augenblicke, ob sich das Gas nicht mehr ausdehnt und lasse dann vorsichtig noch soviel Knallgas zutreten, bis das Quecksilber in der Röhre auf den dritten Theilstrich herabgesunken ist. Der Stand des Quecksilbers ist nun durch einen die Mantelröhre federnd umspan-

nenden Metallring zu bezeichnen, welcher am Stativ in verticaler Richtung bewegt werden kann.

Das Gasvolum ist jetzt bei 100° und unter einem Drucke gemessen, welcher um die in der Röhre schwebende Quecksilbersäule geringer ist als der Atmosphärendruck.

Nun verbindet man die Platindräthe des Eudiometers mit den Poldräthen eines Inductionsapparates, legt einen Baumwollenpfropf auf die Röhrenkuppe, um die Abkühlung durch die äussere Luft zu vermeiden [1]), und lässt den Inductionsfunken überspringen. Nach der Explosion steht das Quecksilber im Eudiometer höher als vorher und das gebildete Wassergas befindet sich somit unter einem geringeren Druck als vorher die Elementargase. Um den Druck gleich und die Volumina vergleichbar zu machen, senkt man das Eudiometer sammt der Mantelröhre soviel tiefer in das Quecksilber des Kropfcylinders ein, dass das Niveau im Eudiometer wiederum wie vorher die Höhe des unverrückt gebliebenen Metallringes erreicht hat. Dabei fliesst meist etwas Quecksilber über, weshalb es gut ist den Kropfcylinder in eine passende Porcellanwanne zu stellen. Das jetzt vorhandene Gasvolum nimmt zwei Raumtheile der Röhre ein und somit entstanden aus 3 Vol. Knallgas, 2 Vol. Wassergas; die bei der Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff eintretende Condensation beträgt also ein Drittel des Volumens.

2. Einfache Synthese des Wassers. Eine graduirte, starkwandige, einerseits verschlossene und mit zwei eingeschmolzenen Platindräthen versehene Eudiometerröhre (Länge etwa 30 bis 40 cm, Weite 10 bis 15 mm), Fig. 54 a. S. 88, wird gut ausgetrocknet und mit reinem Quecksilber gefüllt. Das Eingiessen desselben geschehe durch eine lange bis auf den Boden des Eudiometers reichende, enge Trichterröhre, damit das herabfalledne Metall keine Luftblasen einschliessen kann. Ist das

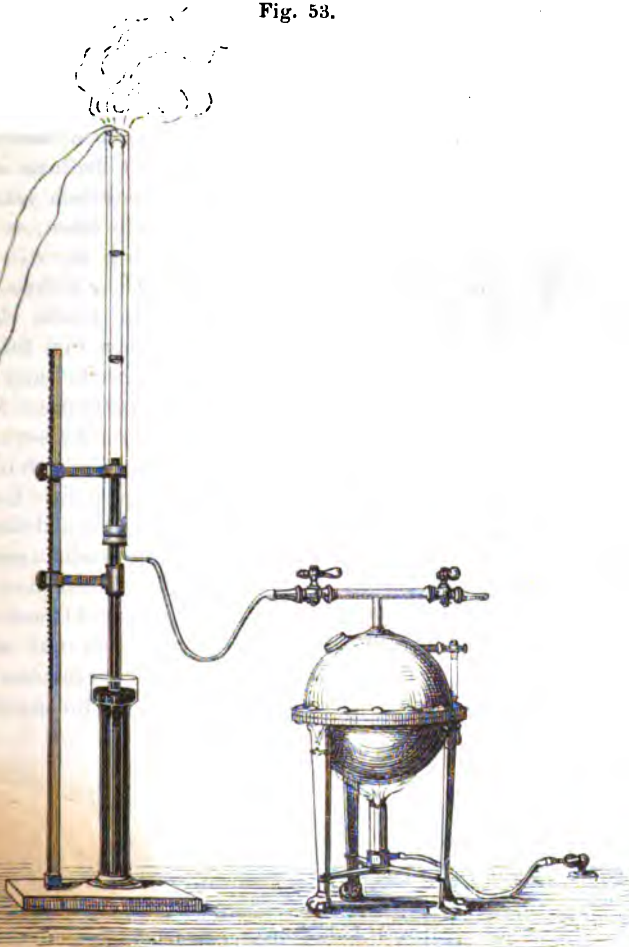


Eudiometer bis nahe zum Rande gefüllt und es sind dennoch Luftbläschen an der Glaswand hängen geblieben, so nimmt man den Trichter heraus, verschliesst die Röhre mit dem Daumen und kehrt sie langsam um. Wird sie hierauf allmälig wieder in die ursprüngliche Lage zurückgebracht, so nimmt die grosse Luftblase die kleinen beim Vorbeistreifen mit. Wenn dies vollständig erreicht ist, füllt man das Eudiometerrohr

[1]) Diese könnte die Condensation von Wasser auf der Röhrenkappe veranlassen, wodurch der Inductionsstrom seinen Weg ausserhalb der Röhre nehmen würde.

bis zum Ueberlaufen mit Quecksilber an, verschliesst dasselbe mit dem Finger und macht die Oeffnung erst dann wieder frei, wenn sie sich unter dem Quecksilber befindet, welches den oben kropfartig erweiterten Glascylinder erfüllt.

Fig. 53.

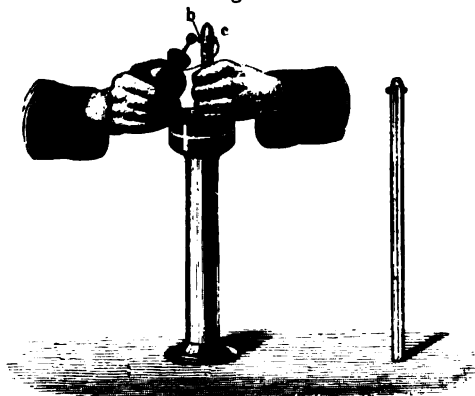


Man entwickelt nun auf electrolytischem Wege mit Hülfe des bei Versuch 2 S. 91 angegebenen Apparats luftfreies reines Knallgas und lässt etwa 6 cbcm davon in das Eudiometer treten oder man verfährt folgendermaassen: Durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium, das mit etwas geglühtem Eisenoxyd vermischt ist (Braunstein würde unter Umständen etwas kohlensäurehaltiges Gas liefern) entwickelt man in einem kleinen Reagenzrohr Fig. 56 (a. f. S.) reines Sauerstoffgas [1]). Der dicht

[1]) Das aus einem gewöhnlichen Gasometer entnommene Gas ist stets etwas lufthaltig, vom Luftgehalt des Absperrwassers herrührend.

schliessende Kork trägt eine recht enge Gasleitungsröhre, welche andererseits in das Quecksilber des Kropfcylinders taucht. Wenn man sicher sein kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, führt man die Röhre, ohne sie aus dem Quecksilber herauszuheben (damit sie luftfrei bleibt), unter das Eudiometer und lässt etwa 3 bis 4 cbcm Sauerstoffgas in derselben aufsteigen; dann wird die Gasleitungsröhre sofort entfernt. Hierauf drückt man das Eudiometer so tief in dem Cylinder herab, dass das Quecksilber innerhalb der Röhre und ausserhalb derselben gleich hoch steht und liest nun das in derselben befindliche Sauerstoffvolum ab, welches natürlich jetzt kleiner sein muss, wie vorher bei in die Höhe gezogener Röhre.

Fig. 54.

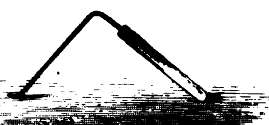


In einem kleinen Kölbchen Fig. 55 wurde mittlerweile aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt, welches alle atmosphärische Luft aus dem Gefäss und der recht engen Gasleitungsröhre auszutreiben hat. Ist man dessen ganz sicher, so lässt man unter derselben Vorsichtsmaassregel wie bei Sauerstoff das Gas in das Eudiometer treten, aber nur so viel, dass bei herabgedrückter Eudiometerröhre, das Quecksilberniveau muss innen und aussen gleich hoch stehen, das Volumen des hinzugefügten

Fig. 55.



Fig. 56.



Wasserstoffs genau das Doppelte des abgemessenen Sauerstoffvolumens beträgt.

Man ist genöthigt mehrmals das Wasserstoffentwickelungsgefäss wegzunehmen, das Eudiometer herunterzudrücken und das Volumen abzulesen, bis man die richtige Wasserstoffmenge eingefüllt hat. Sollte durch Unvorsichtigkeit zuviel Wasserstoff eingetreten sein, so lese man das Zuviel ab, und füge nachträglich noch die Hälfte desselben an luftfreiem Sauerstoff zu. Ist die Füllung des Eudiometers beendigt, so wird dasselbe mit Hülfe einer soliden Klammer stabil befestigt oder mit der behandschuhten Hand kräftig umfasst und sein unteres Ende an die

Wand des Cylinders angedrückt; dann bewirkt man die Vereinigung der beiden Gase durch den elektrischen Funken eines Inductionsapparates oder einer kleinen Leydner Flasche [1]).

Soll Letztere verwendet werden, so versieht man ihre äussere Belegung mit einem Messingkettchen, welches an die eine Platinöse des Eudiometers angehängt wird, während man die andere mit dem Knopf der Leydner Flasche berührt (Fig. 54).

Im Moment der Entladung findet im Innern der Röhre lebhafte Verpuffung statt, in Folge deren das Eudiometer, wäre es nicht fest an die Wand des Cylinders angedrückt, leicht an Letzterer zerschellen könnte. War das Gasverhältniss richtig abgemessen und das Quecksilber luftfrei, so ist nach der Verpuffung das ganze Eudiometer mit Quecksilber gefüllt, denn der entstandene Wasserdampf verdichtet sich zu einem kaum sichtbaren Beschlag.

3. Es ist zweckmässig, um die Zuhörer von der Unveränderlichkeit der chemischen Verbindungen zu überzeugen, denselben Versuch (2), aber mit einem abgemessenen Volumen überschüssigen Wasserstoffs oder Sauerstoffs, anzustellen und nach der Verpuffung, die lange nicht so heftig ist wie bei Versuch 2, die berechnete Menge des nicht verbundenen Gases wieder vorzufinden. Hierfür ist es nöthig, dass man Letzteres sich auf die Temperatur der Umgebung abkühlen lässt, was sehr rasch geschieht, weil das Quecksilber die Wärme gut leitet. Die Natur des zurückgebliebenen Gases erkennt man leicht, nachdem die mit dem Daumen verschlossene Eudiometerröhre aus dem Cylinder herausgehoben und umgedreht ist, indem man einen brennenden, resp. glühenden Holzspahn der Oeffnung nähert und nun den Finger wegzieht.

---

[1]) Die zum Laden der Flasche nöthige Elektricität lässt sich am bequemsten mit Hülfe eines Elektrophors erzeugen, denn die Elektrisirmaschinen nehmen viel Raum weg und bedürfen vor dem Gebrauch stets einer etwas umständlichen Reinigung, was für den vorligenden Zweck nicht die Mühe lohnt. Da die Harzkuchen der Elektrophore sehr bald rissig werden, so ist für Laboratoriumszwecke die Anwendung einer Platte von vulkanisirtem Kautschuk (sogenannter Kammmasse) nicht genug zu empfehlen. Eine solche Platte von nur 20 cm Seite und etwa 3 mm Stärke liefert, wenn sie mit einem Fuchsschwanz oder Katzenfell geschlagen wird, bei etwas angewärmtem Deckel schon zolllange Funken; sie wird nie rissig und verzieht sich auch nicht. Die Leydner Flasche kann man sich leicht selbst aus einem kleinen Zuckerglas darstellen, das man aussen und innen bis etwa zwei Finger breit vom Rande mit Stanniol beklebt; in die Oeffnung ist ein Holz- ober Korkdeckel mit Siegellack einzukitten. Durch den Deckel führt eine Glasröhre, in welcher ein dicker Metalldrath ebenfalls eingekittet ist, der ausserhalb in einen runden Messingknopf (oder eine mit Stanniol überzogene Holzkugel) endigt, innerhalb der Flasche aber ein Metallkettchen trägt, welches bis zum mit Stanniol belegten Boden der Flasche reicht. Um Letztere zu laden fasst man sie an der äusseren Belegung und lässt den Funken aus dem Deckel des Elektrophors auf den Messingknopf überspringen.

§. 5.

Knallgas.

Schon der Versuch 8 Seite 80 zeigte, dass Verbrennung nur da stattfinden kann, wo das Zutreten der Luft möglich gemacht ist. Das Wasserstoffgas brannte nur an der Mündung des Cylinders, aber im Innern desselben erlosch die Wachskerze wegen Mangel an Sauerstoff. Mischt man das Wasserstoffgas jedoch vor der Entzündung mit der zu seiner Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoff, so ist ein fernerer Luftzutritt keine Bedingung für die Verbrennung mehr. Das ganze Gasgemenge entzündet sich fast in demselben Moment und der durch die hohe Temperatur ausgedehnte Wasserdampf bewirkt die Explosion, deren Gewalt am grössten ist, wenn genau 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff in geschlossenem Gefäss verpufft werden. Gefahrlos lassen sich Versuche mit Knallgas (dem Gemisch von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) in folgender Weise anstellen:

1. Darstellung von Knallgas durch Mischung der Elementargase. Eine Glasglocke, deren Tubulus mit einem Kork versehen ist, befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Gefäss (Fig. 57).

Fig. 57.



Der Kork trägt eine Glasröhre, deren Verschluss durch Zudrehen des Quetschhahns *a* bewirkt wird, welcher den an das äussere Ende der Röhre aufgeschobenen Kautschukschlauch zuklemmt. Durch Saugen an Letzterem bei geöffnetem Hahn wird die Glocke völlig mit Wasser gefüllt und dann der Hahn geschlossen. Nun leitet man Sauerstoffgas in die Glocke, bis dieselbe beinahe zu $^1/_3$ gefüllt ist und dann Wasserstoffgas bis fast zur vollständigen Füllung.

Eine angefeuchtete, durch Ausdrücken möglichst von Luft befreite Rinds- oder Schweinsblase ist mit ihrer Oeffnung fest um einen abgesprengten Flaschenhals gebunden, in welchen ein Kork eingesetzt ist, dessen Bohrung eine beiderseits offene Glasröhre trägt. Ueber das äussere Ende der Letzteren schiebt man einen durch den Quetschhahn *b* verschliess-

baren Kautschukschlauch. Soll die Füllung der Blase beginnen, so verbindet man ihr Schlauchende mit einem Glasröhrchen, welches in das äussere Ende des Kautschukschlauchs der Glocke geschoben ist, öffnet beide Quetschhähne und drückt die Glocke, wenn nöthig, in das Wasser des Gefässes herab, sodass ihr Gasinhalt in die Blase gepresst wird. Ist Dies geschehen (die Blase braucht nicht ganz gefüllt zu sein), so schliesst man die Hähne, nimmt die verschlossene Blase sammt dem Glasröhrchen von der Glocke weg und taucht dasselbe in Seifenwasser, dem etwas Glycerin zugesetzt ist. Wird nun der Quetschhahn *b* geöffnet und ein gelinder Druck auf die Blase ausgeübt, so entstehen mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, welche auf der Oberfläche des Wassers schwimmen, ohne zu zerplatzen. Erst wenn der Hahn wieder geschlossen, die Blase entfernt und vor Berührung mit dem Feuer hinlänglich geschützt ist, entzündet man die Seifenblasen mit einem brennenden Holzspahn oder besser einer Gasflamme, weil das Holz durch das Zerplatzen der Blase nass und zur wiederholten Entzündung untauglich wird. Es erfolgt ein betäubender Knall.

Statt das Wasserstoffgas mit reinem Sauerstoff zu mischen, kann man auch die zu seiner Verbrennung nöthige Luftmenge hinzufügen und muss dann auf zwei Raumtheile Wasserstoff fünf Raumtheile Luft in die Blase füllen. Der Knall, den ein solches Gemenge bei der Entzündung verursacht, ist jedoch lange nicht so heftig wie bei Verwendung von reinem Sauerstoffgas.

2. Darstellung des Knallgases auf elektrolytischem Wege. Ein weithalsiges sogenanntes Pulverglas (Fig. 58) wird durch einen Kork verschlossen, der eine gebogene, beiderseits offene Gasleitungsröhre trägt; ausserdem führen noch zwei Glasröhren durch den Kork, in welchem sich Platindräthe befinden, die ausserhalb des Gefässes hakenartig umgebogen sind, innerhalb aber in Platinbleche endigen. Letztere befestigt man in der Weise an den Dräthen, dass man in das Blech ein kleines Loch sticht, den Drath durchschiebt, umbiegt und mit einem kleinen Hammer auf harter Unterlage breitklopft. Etwas dicke Dräthe lassen sich leicht biegen, wenn sie sich in glühendem Zustande befinden. Die vorher einerseits zur Spitze ausgezogenen Röhren schmilzt man an den in das Gefäss reichenden Enden luftdicht an die Platindräthe an, was in einer gewöhnlichen Kerzenflamme ausgeführt werden kann.

Fig. 58.



Das Gefäss wird fast vollständig mit Schwefelsäure gefüllt, welche mit dem zwölffachen Gewicht Wasser verdünnt ist, dann verbindet man die

äusseren Enden der Platindräthe mit den Polen einer aus mehreren Elementen bestehenden galvanischen Batterie.

Das zuerst austretende Gas enthält noch die im Apparat vorhandene Luft; wenn angenommen werden kann, dass das Knallgas rein austritt, so taucht man die Entwickelungsröhre in mit etwas Glycerin versetzte Seifenlösung, welche sich in einer Schale befindet, und entzündet die gebildeten Seifenblasen, nachdem der Entwickelungsapparat entfernt worden war. Derselbe ist mit Aengstlichkeit vor jeder zufälligen Annäherung einer Flamme (oder eines Platinschwamms) zu schützen, da sonst gefährliche Explosionen entstehen können. Da der elektrische Strom bei seinem Durchgang durch das angesäuerte Wasser sehr geschwächt wird, so biegt man die Platindräthe so, dass die Blechstreifen nicht unnöthig weit von einander abstehen, hat aber dabei zu achten, dass sich niemals durch Zufall während der Ausführung des Versuchs die Dräthe oder Bleche innerhalb des Gefässes berühren, weil diese sonst selbst bei mässig starken galvanischen Strömen stark erhitzt oder selbst glühend werden und alsdann die Explosion des im Apparat enthaltenen Knallgases verursachen können.

Statt das Gas in Seifenwasser zu leiten, kann man es auch in Röhrchen auffangen und durch Platinschwamm entzünden. (Siehe Versuch 4, S. 93).

3. Electrische Pistole. Die Entzündung des Knallgases durch den electrischen Funken, welche bereits bei der Synthese des Wassers beschrieben wurde, kann auch auf einfache Weise mit Hülfe der electrischen Pistole bewirkt werden.

Die mannigfachsten Formen sind diesem Instrumente schon gegeben worden; leicht kann man es sich selbst aus einem starken Blechköcher, wie ihn die Schulkinder zum Aufbewahren der Federhalter zu benutzen pflegen, herstellen, wenn man Boden und Deckel desselben wegnimmt und die eine Oeffnung durch einen gut passenden und sehr fest sitzenden Kork verschliesst, durch welchen ein isolirter Metalldrath führt. Derselbe endigt einerseits in eine kleine Metallkugel oder in eine Holzkugel, die mit Stanniol überzogen ist, welches den Drath direct berühren muss. Letzterer wird mit Siegellack in eine Glasröhre eingekittet, diese in den Kork geschoben und nun das später in das Innere des Blechcylinders reichende Drathende umgebogen und rund gefeilt. Mit dem so vorgerichteten Kork verschliesst man alsdann das eine Ende des Blechcylinders und kittet ihn mit Siegellack in demselben fest. Auch das Aeussere des Korks ist dick mit Siegellack zu überziehen. Die Biegung des nicht zu dünnen Metalldrathes muss soviel betragen, dass dessen abgerundetes Ende etwa 1 cm von der Innenfläche des Blechcylinders entfernt ist.

Fig. 59.



Vor dem Gebrauch des Apparates überzeugt man sich durch Hineinsehen, ob die electrischen Funken, welche man vom Conductor einer Electrisirmaschine oder dem geladenen Deckel eines Electrophors (s. d. S. 89 Anm.)

nach der Messingkugel überspringen lässt, während die Pistole mit der Hand umfasst wird, auch wirklich zwischen dem Drathende und der Wand des Blechcylinders im Innern desselben überschlagen.

Die Pistole hält man nun mit der Oeffnung nach unten über eine aufrechte Glasröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, so dass die Röhre bis in den oberen Theil der Pistole reicht, und entfernt Letztere rasch wieder ohne sie umzudrehen, wenn man annehmen kann, dass sie beinahe zur Hälfte mit Wasserstoff gefüllt ist. Dann verschliesst man das noch offene Ende mit einem nicht zu fest sitzenden Kork, bewirkt durch Umkehrung der Pistole die nöthige Mischung der in ihr enthaltenen Gase und lässt nun, während man die Pistole in der Hand hält, einen electrischen Funken auf den Knopf derselben überspringen. Sofort wird unter starkem Knall der aufgesetzte Pfropf weggeschleudert.

Der Vorsicht halber richte man das mit dem Metallknopf versehene Ende der Pistole nicht nach Personen oder Glasscheiben, damit im Falle auch der eingekittete Kork durch die Gewalt der Explosion fortgeschleudert wird, keine unangenehmen Folgen entstehen.

Auch mit Hülfe der Leydner Flasche lässt sich die Pistole abschiessen, indem man Erstere in der einen Hand hält und ihren Knopf rasch der Kugel der mit der anderen Hand gefassten Pistole nähert. Zur Entzündung des Knallgases genügt übrigens der schwächste electrische Funke, sofern er nur im Innern der Pistole überspringen kann. Versagt dieselbe einmal, so ist in der Regel viel zu viel, selten zu wenig Wasserstoff in dieselbe gefüllt worden.

Soll die Pistole mit reinem Knallgas aus Wasserstoff und Sauerstoff geladen werden, was übrigens nur bei starkwandigen Apparaten zu empfehlen ist, so lässt man das richtig bereitete Gasgemenge aus einer Glocke oder Thierblase durch eine aufrechte Glasröhre bis in den oberen Theil der mit der Mündung nach unten gehaltenen Pistole treten. Das Knallgas verdrängt die atmosphärische Luft aus derselben, da es leichter als diese ist. Vor der Anstellung dieses Versuchs ist es rathsam, wenigstens einmal die Stärke der Pistole geprüft zu haben, indem man dieselbe, mit reinem Knallgas gefüllt, hinter einer Thür oder sonst aus sicherer Entfernung abschiesst, was leicht durch angehängte Dräthe oder Ketten mit Hülfe einer geladenen Leydner Flasche auszuführen ist.

4. Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm. Das auf irgend eine Weise, synthetisch oder electrolytisch, dargestellte Knallgas lässt man in der pneumatischen Wanne in kleine, weite, mit Wasser gefüllte, einerseits zugeschmolzene und dickwandige Glasröhrchen treten, wie man solche zum Aufbewahren pulverförmiger Präparate vielfach zu verwenden pflegt. Einen zuvor ausgeglühten Platinschwamm, der sich an Dräthen befindet, fasst man mit der Pincette und taucht ihn rasch in das aus dem Wasser gehobene mit Knallgas gefüllte Röhrchen. War dasselbe noch nicht völlig mit Gas gefüllt, so ist es nöthig seine Oeffnung mit dem Finger zu verschliessen, und das Röhrchen aus dem

Wasser zu heben und umzukehren. Man führt dann den Platinschwamm von oben in das Röhrchen ein, sobald der verschliessende Finger weggezogen ist. Sofort schlägt die Flamme mit pfeifendem Geräusch aus dem Röhrchen heraus. Dasselbe darf nur klein, 8 bis 10 cm lang, sein und muss wenigstens 2 mm Wandstärke besitzen, wenn der Versuch völlig gefahrlos sein soll; man kann übrigens auch das Röhrchen unter Wasser verkorken und vor der Verpuffung ein Tuch um dasselbe schlagen, damit etwaige Glassplitter keinen Schaden anrichten.

5. Langsame Vereinigung beider Gase durch platinirten Bimsstein. Kleine Bimssteinstückchen werden in einem Porcellantiegel mit concentrirter Platinchloridlösung übergossen. Der Tiegel ist zunächst bis zur Verdunstung des Wassers gelinde zu erhitzen und schliesslich bei aufgelegtem Deckel in starkes Glühen zu bringen. Unter Chlorentwickelung wird Platin reducirt und lagert sich fein zertheilt in den Poren des Bimssteins; durch die Masse desselben sind die Platintheilchen jedoch räumlich so sehr getrennt, dass sie sich im Knallgas nicht stark erhitzen und also auch keine Explosion hervorrufen können. Nichtsdestoweniger wird es immerhin gerathen sein, den ersten Versuch mit einem platinirten Bimssteinstück unter der Vorsicht anzustellen, dass etwaige Explosion keinen Schaden anrichtet.

Ein etwa 15 cm langes, 1·5 cm weites starkwandiges Reagenzrohr wird über Quecksilber mit Knallgas aus 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff oder 5 Vol. Luft gefüllt und dann ein Stückchen platinirten Bimssteins eingebracht. Alsbald vermindert sich das Gasvolum und nach etwa 5 Minuten ist die Vereinigung der beiden Elemente vollständig eingetreten; war eins derselben im Ueberschuss, so bleibt es zurück. Statt des platinirten Bimssteins können auch erbsengrosse Kügelchen verwendet werden, welche durch inniges Vermengen gleicher Volume Platinschwamm und feuchtem Thon hergestellt, getrocknet und ausgeglüht worden sind.

6. Chemische Harmonika. Gewöhnlich wird das so genannte Experiment mit Hülfe einer Wasserstoffflamme ausgeführt und hierdurch bei dem Studirenden die Ansicht hervorgerufen, als ob es eine specifische Eigenschaft des brennenden Wasserstoffs sei, die Luftsäule in der Glasröhre zum Tönen zu bringen.

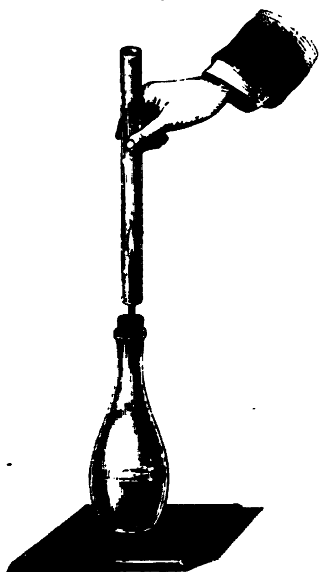
Es ist deshalb zweckmässig den Versuch auch mit Leuchtgas oder einem anderen brennenden Gas anzustellen.

Wenn man Glasröhren von verschiedener Weite über eine Wasserstoffflamme hält, wie es Fig. 60 zeigt, so gelangt die Luft in der Röhre in Schwingungen und es entstehen Töne von verschiedener Höhe, je nach der Weite der Röhren und je nachdem man sie höher oder tiefer hält. Ist die Flamme klein, so kann man kurze und enge Röhren verwenden; grosse Flammen geben mit weiten Röhren, die dann auch entsprechende Länge haben müssen, tiefe und vollklingende Töne. Als Bedingung gilt, dass die Ausströmungsöffnung des Gases sehr eng

ist. Die Flamme darf anfangs nur wenige (4 bis 5) Centimeter in die Röhre hineinreichen, bis der Ton entstanden ist, dann kann man Letztere viel tiefer senken. Auch mit der kleinsten Wasserstoffflamme lässt sich ein Ton erzeugen, nur müssen dann enge Röhren verwendet werden. Sollte der Ton nicht von selbst entstehen, so gelingt es oft, ihn durch Ansingen hervorzurufen.

Da häufig die Wasserstoffflamme in Zuckungen geräth oder bei den Schwingungen erlöscht, wenn die Gaszufuhr in Folge von Wasser, das in die Gasleitungsröhre eingetreten ist, momentan vermindert oder abgesperrt wird, so ist es nöthig, das in den Entwickelungsapparat reichende Ende der Gasleitungsröhre schief abzuschneiden oder mit einer durch Aufblasen oder Anfeilen herzustellenden seitlichen Oeffnung zu versehen (siehe S. 67 unten).

Fig. 60.



Ist die Wasserstoffflamme 4 cm oder darüber hoch, so verwendet man 3 bis 4 cm weite, mehrere Meter lange Glasröhren und erhält sehr tiefe Töne, oft sogar nur ein schnarrendes Geräusch von bedeutender Stärke. Es lässt sich dann selbst auf weite Entfernung hin beobachten, wie die Flamme selbst in Schwingungen versetzt ist und unter fortwährenden Zuckungen die eigenthümlichsten Formveränderungen erleidet.

Um den Versuch mit Leuchtgas anzustellen, ist der Flamme durch Luftzufuhr die genügende Hitze und Stosskraft zu ertheilen.

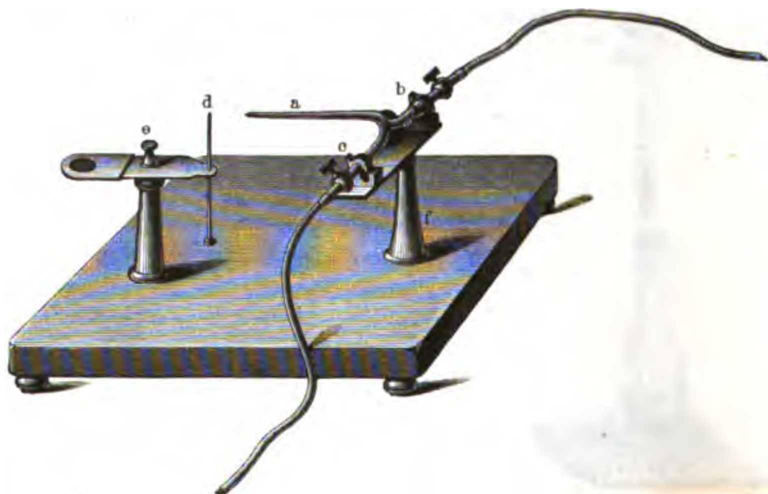
Man versieht daher eine Bunsen'sche Kochlampe, deren Stern abgeschraubt ist, mit einem kleinen Hütchen von feinem Messingdrathnetz, damit die durch Oeffnen des Luftschiebers erzeugte blaue Flamme nicht zurückschlägt, dreht den Gashahn soweit zu, dass die Flamme nur 2 bis 4 cm Höhe besitzt und stülpt eine 3 bis 4 cm weite und 1·5 bis 2 m lange Glasröhre darüber. Es entsteht ein sonorer tiefer Ton, der aber sofort verstummt, wenn die Flamme durch Schliessen des Luftschiebers in eine leuchtende verwandelt wird.

7. Knallgasgebläse. Zur Verwendung der bedeutenden Hitze, welche brennendes Knallgas erzeugt, sind verschiedene Apparate construirt worden, von denen die neueren des dabei befolgten Princips wegen völlig gefahrlos sind. Damit die Flamme, welche durch brennendes Knallgas gebildet wird, nicht in den das Gasgemenge aufbewahrenden Behälter zurückschlägt und äusserst heftige Explosionen verursacht, hatte man früher in die Brennröhre Schichten von feinem Drathgewebe

gebracht, welches durch sein bedeutendes Wärmeleitungsvermögen die Flamme so stark abkühlt, dass sie beim Zurückschlagen erlöschen muss. Trotzdem sind solche Apparate durchaus nicht sicher, denn wenn sich zufällig irgend eine Oeffnung zwischen den Gewebestückchen etwas vergrössert, oder wenn die Gewebe durch die Flamme selbst zu heiss werden, ist die Explosion unvermeidlich. Man mischt daher Wasserstoff und Sauerstoff erst ganz kurz vor der Ausströmungsöffnung oder besser noch an Letzterer selbst.

Fig. 61 zeigt den zu verwendenden Brenner. Bei *b* wird die den Sauerstoff zuführende Röhre angeschraubt, während durch die Röhre *c* das Wasserstoffgas eintritt und an der Spitze des Brenners entzündet wird. Beide Gase befinden sich in Gasometern, deren Gasausflussröhren

Fig. 61.



und Hähne kein Wasser enthalten dürfen [1]), und müssen unter kräftigem Druck ausströmen. Zunächst wird Wasserstoff zugeleitet und entzündet, alsdann lässt man durch langsames Oeffnen des anderen Hahns das Sauerstoffgas in die Mitte der Flamme einströmen. Die Regulirung der Gaszufuhr geschieht so, dass man das Wasserstoffgas voll ausfliessen lässt, vom Sauerstoff aber nur soviel zuführt, dass die Flamme möglichst kurz wird. Ist Eins der Gase im bedeutenden Ueberschuss, so rauscht die Flamme viel stärker wie bei richtiger Stellung der Hähne; ausserdem zeigt auch das stärkere Erglühen des in die Flamme gebrachten Gegenstandes, bei welcher Hahnstellung die Hitze ihr Maximum erreicht hat.

[1]) Sollte sich Dies beim Füllen der Gasometer ereignet haben, so lässt sich das Wasser, dessen grösster Theil durch Oeffnen des Hahns herausgeblasen wird, mit einem gedrehten Fliesspapierstreifen oder einer Federfahne leicht entfernen.

Man sehe darauf, dass die oberen Behälter beider Gasometer stets mit Wasser gefüllt bleiben und schliesse die Hähne noch ehe sämmtliches Gas eines Gasometers verbraucht ist, weil sonst sehr leicht etwas Wasser in den Brenner spritzt und ihn für den Augenblick zu ferneren Versuchen untauglich macht. Sollte die Flamme in Folge des Umstandes, dass Wasser in die Brennerröhre gekommen ist, zucken, so ist nicht mehr auf die volle Hitze zu rechnen, welche man sonst wohl erhalten könnte.

Schmelz- und Verbrennungserscheinungen. Ein Platindrath von der Dicke einer Stricknadel schmilzt in der Knallgasflamme rasch ab und das flüssige Platin tropft in ein mit Wasser gefülltes Schälchen, welches man zu diesem Zweck an dem passenden Platz aufgestellt hat.

Dicke Kupferdräthe schmelzen ebenfalls mit Leichtigkeit.

Eine Uhrfeder, ein nicht zu dicker Eisendrath oder eine Stricknadel in die Flamme des Knallgasgebläses gehalten, verbrennt mit dem herrlichsten Funkensprühen. Besser noch benutzt man einen 2 mm dicken Eisendrath, welcher etwa 10 cm von einem Ende rechtwinklig umgebogen ist. Am längeren Schenkel wird der Drath durch einen Halter befestigt, worauf man die Knallgasflamme in der Richtung des kürzeren Schenkels auf diesen wirken lässt.

Die glühenden Kugeln des geschmolzenen Oxyduloxyds fliegen meterweit umher. Zum Schutz der Kleider halte man ein Brett vor sich.

Bei diesem Versuch ist es vortheilhaft, etwas mehr Sauerstoff zuströmen zu lassen, als zur Verbrennung des Wasserstoffs allein nöthig wäre; das Eisen trifft dann in weissglühendem Zustand mit reinem Sauerstoff zusammen und giebt noch intensivere Verbrennungserscheinung. Aus demselben Grunde wird das Funkensprühen kräftiger, wenn man den glühenden Drath nahe an die Brennermündung bringt, wo noch nicht aller Sauerstoff mit Wasserstoff gemischt ist.

Drummond'sches Licht. Das blendende Licht, welches ein in der Gebläseflamme zum stärksten Weissglühen erhitzter Kreidecylinder ausstrahlt, das sogenannte Drummond'sche Licht, ist mit dem Apparat Fig. 61 leicht zu erzeugen, da derselbe bezüglich der Regulirung der Gaszufuhr und der Verschiebbarkeit seiner einzelnen Theile alle wünschenswerthe Bequemlichkeit bietet. Für Vorlesungszwecke genügt es, ein etwa 5 cm langes und circa 2 cm dickes Kreidestück zu einem Cylinder abzurunden und denselben einerseits mit einer Oeffnung zu versehen, mit welcher er auf den Stift *d* des Apparates geschoben wird. Man regulirt nun die Flamme und ihre Entfernung vom Kreidecylinder so lange, bis derselbe sein grellstes Licht ausstrahlt. Um von der Helligkeit Desselben nicht geblendet zu werden und doch die Regulirung bequem ausführen zu können, mag sich der Experimentator mit einer dunkel gefärbten Brille versehen. Es sind einige Kreidecylinder als Reserve bereit zu halten.

8. **Leuchtgas-Sauerstoffgebläse.** Statt des Wasserstoffs kann man auch Leuchtgas in den Gebläseapparat eintreten lassen, erhält aber

keine ganz so starke Hitze; immerhin reicht sie aus, um dünnere Platindräthe zu schmelzen und Eisen mit glänzendstem Funkensprühen zu verbrennen.

9. Weingeist-Sauerstoffgebläse. Die Hitze einer gewöhnlichen Kerzen- oder Weingeistflamme wird schon sehr bedeutend gesteigert, wenn man einen Strom von Luft einbläst, bedeutend mehr noch, wenn man reinen Sauerstoff unter Druck in dieselbe leitet, wodurch die Flamme wie bei der Anwendung des bekannten Löthrohrs zur Seite geblasen wird.

Zu diesem Versuch kann man statt des Gasometers eine etwas grosse Thierblase benutzen, welche nach Art der zur Darstellung des Knallgases benutzten vorgerichtet ist (s. Fig. 57, S. 90). Sie wird in der Weise mit Sauerstoff gefüllt, dass man die im Hals der möglichst zusammengedrückten, nassen Blase befindliche Glasröhre mit dem Kautschukschlauch verbindet, der das Gas aus dem mit etwa gleichen Theilen chlorsaurem Kalium und Braunstein gefüllten Kölbchen herleitet; zunächst muss jedoch die Luft aus Letzterem durch Sauerstoff verdrängt sein, was sich durch ein an die Schlauchöffnung gehaltenes glühendes Hölzchen leicht constatiren lässt. Ist die Blase gefüllt, so verschliesst man den Schlauch mit einem Quetschhahn und entfernt sofort das Sauerstoffkölbchen, damit dasselbe nicht zersprengt wird. In den Schlauch schiebt man nun die etwas weitgelochte Messingspitze eines Löthrohrs und führt sie in eine nicht zu kleine Weingeistflamme ein. Zur grösseren Bequemlichkeit ist es zweckmässig, die Messingspitze oder den sie tragenden Schlauch horizontal in einer Klammer zu befestigen, um der Spitze eine feste Lage zu geben. Die mit Gas gefüllte Blase wird in ein Kästchen gelegt, das einerseits einen verticalen Einschnitt besitzt, durch welchen man die Röhre am Stopfen der Blase nach aussen durchsteckt. Ein auf die Blase gelegtes und durch beliebige Gewichte beschwertes Brett veranlasst das Ausströmen des Gases unter dem gewünschten Druck.

Fig. 62.



Dass sich statt der Blase auch ein mit Sauerstoff gefüllter Gasometer verwenden lässt, ist wohl selbstverständlich; man hat nur nöthig denselben mit einer Ausströmungsspitze von Messing zu versehen. Fig. 62 zeigt die Anordnung.

Mitscherlich'sche Lampe. Auf demselben Princip beruht die Fig. 63 gezeichnete Lampe, welche mit Weingeist gefüllt wird. Der Sauerstoffgasstrom tritt durch die enge Messing- oder Glasröhre *a' a c* in die Flamme. Zur grösseren Feuerfestigkeit der Gebläseröhre besteht deren oberes Ende (*c*) aus einem Platinröhrchen, welches aus Blech zusammengerollt und über die Röhre geschoben ist. Der seitliche Tubulus der Lampe darf nicht luftdicht verschlossen werden, sondern der durch die Hitze sich ausdehnenden Luft in der Lampe muss durch die Röhre *d* ein Ausweg gestattet sein, damit der Weingeist nicht durch die Dochthülse herausgedrückt wird und brennend überläuft.

Fig. 63.



Bei diesen Versuchen ist der Sauerstoffgehalt der Flamme ein bedeutend überwiegender und sie zeigt deshalb auch die Verbrennungserscheinung des Eisens in brillantester Weise. Man kann sogar die Flamme ganz entfernen, wenn die Entzündung des Eisendrathes begonnen hat, ohne dass die Verbrennung unterbrochen wird. Das Funkensprühen des glühenden Metalls dauert im Sauerstoffstrom allein noch fort. Ein in die Flamme gehaltenes Kreidestückchen strahlt blendendes Licht aus.

§. 6.

Theorie der Flamme [1]).

1. Glühen und Flammenerscheinung. Die Flamme besteht aus glühenden Gasen oder Dämpfen. Nur Gase oder solche Körper, welche bei ihrer Verbrennungstemperatur brennbare Gase oder Dämpfe

[1]) Die Theorie der Flamme muss meiner Auffassung nach, nothwendig bei dem ersten brennbaren Gas, dem Wasserstoff, entwickelt werden und darf nicht, wie es in den meisten Lehrbüchern geschieht, bis zum Kohlenwasserstoff verschoben werden, bei welchem nur die Leuchtkraft zu erklären ist. Wenn man daher bei manchen Versuchen, der geringeren Umständlichkeit halber, statt Wasserstoff Leuchtgas oder brennende Dämpfe verwendet, so bedarf es nur der Erklärung dieses Umstandes, um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen.

entwickeln, können eine Flamme erzeugen; andere Stoffe erglühen nur in Folge der durch die chemische Vereinigung hervorgerufenen hohen Temperatur. So die Kohle; auch Eisenfeilspähne, welche in eine blau brennende grosse Bunsen'sche Gasflamme eingestreut werden, verbrennen unter lebhaftem Erglühen. Dagegen erzeugt in die Flamme gestreutes Colophonium- oder Schwefelpulver lauter kleine Flämmchen.

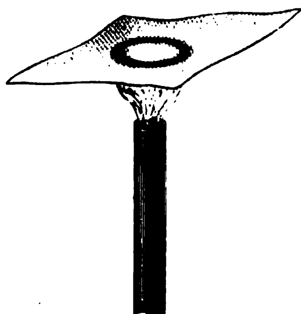
2. Die Flamme, ein Mantel von glühendem Gas, ist im Innern kühl. Gase oder Dämpfe, welchen der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff nicht bereits beigemengt ist (wie bei Knallgas), können nur da zur Verbrennung gelangen und somit nur da glühend werden, wo der Zutritt des atmosphärischen Sauerstoffs stattfindet.

Deshalb brennt z. B. der Wasserstoff nur an der Ausströmungsöffnung und die entstehende Flamme, wie überhaupt alle gewöhnlichen Flammen (excl. Knallgasflamme) sind nicht massiv, sondern hohl, wenn dieser Ausdruck gestattet ist. Sie bestehen aus einem Mantel von glühendem Gas, während im Innern der Flamme wegen Sauerstoffmangels keine Verbrennung und somit auch keine hohe Temperatur eintreten kann.

Dies lässt sich durch folgende Versuche deutlich machen.

a) Man verwende die ruhig brennende Flamme des aus weiter Oeffnung unter geringem Druck ausströmenden Wasserstoffs oder bequemer eine kleine leuchtende Gasflamme, welche eine Bunsen'sche Lampe bei geschlossenem Luftschieber liefert und drücke die Flamme mit einem horizontal gehaltenen Streifen von grobem weissem Filtrirpapier oder weissem Carton von oben herab zusammen, bis etwa auf die Hälfte ihrer Höhe. Die Flamme breitet sich aus, und bildet auf dem Papier einen braunen Brandring, welcher genau den Querschnitt des glühenden Flammenmantels bezeichnet. Da das Innere der Flamme kalt ist, so wird das Papier in der Mitte des Ringes nicht versengt, sondern bleibt weiss. Durch einige Versuche muss man sich die Erfahrung aneignen, das Papier zur rechten Zeit rasch aus der Flamme zu entfernen, wenn nicht schliesslich doch der Brandring zum Brandfleck werden soll.

Fig. 64.



Die Ausführung des Versuchs wird sehr erleichtert, wenn man das Filtrirpapier vorher mit starker Alaunlösung getränkt und dann getrocknet hat. Durch diese Präparirung wird dasselbe nicht nur fast unentzündlich, sondern an den durch die glühenden Flammengase stark erhitzten Stellen, wird in Folge der hohen Temperatur Schwefelsäure aus dem Alaun in Freiheit gesetzt, welche das Papier sofort verkohlt.

Diesen Umstand hat man nicht nöthig im Vortrag hervorzuheben, es genügt wegen der noch fehlenden Vorkenntnisse der Zuhörer nur auf die durch den Alaun bewirkte schwere Entzündlichkeit aufmerksam zu machen.

b. Ein Verticalschnitt der Flamme lässt sich ebenfalls leicht und sicher mit Hülfe eines mit Alaunlösung getränkten und wieder getrockneten Filtrirpapierblattes erhalten, wenn man dasselbe seitlich gegen die Flamme drückt, wie dies Fig. 65 verdeutlicht.

c. Der Beweis, dass das Innere der Flammen kalt ist, kann auch auf folgende eclatante Weise geliefert werden.

Um den Versuch nicht unnöthig zu erschweren, benutze man eine

Fig. 65.



Fig. 66.



Flamme von grossem Querschnitt, für die ein etwa 5 cm weiter Glascylinder (Cylinder für Argandgaslampen) als Brenner dient, indem man denselben zu diesem Zweck unten mit einem Kork verschliesst, durch welchen eine mit der Gasleitung verbundene Glasröhre führt. Die obere Oeffnung des vertical befestigten Cylinders wird mit einer Kappe aus feinem Drathnetz bedeckt, auf deren Mitte man ein kleines Häufchen gekörnten Schiesspulvers bringt, wobei Sorge zu tragen ist, dass dasselbe keine zu grosse Fläche bedeckt und dass nicht etwa einzelne Körnchen zu weit herausgerollt sind, da sie sonst später vom Flammenmantel getroffen werden und durch ihre Entzündung auch das übrige Pulver in Brand setzen können.

Nun erst lässt man das Gas zutreten und entzündet dasselbe, wenn die Luft im Cylinder ausgetrieben ist, in der Weise, dass man den Fidibus nicht seitlich sondern von oben herab dem Drathnetz nähert.

Die Gasflamme umspielt alsbald das Schiesspulver, ohne es zu entzünden. Mit grosser Leichtigkeit lassen sich nun gewöhnliche Phosphorzündhölzchen mit ihren Köpfen voran rasch durch den Flammenmantel hindurchschieben und auf das Schiesspulver legen, ohne dass bei gehöriger Vorsicht Entzündung eintritt. Trotzdem empfiehlt es sich die Augen durch eine Brille vor allzu frühzeitiger Verpuffung des Pulvers zu schützen. Wird der Gaszutritt vermindert resp. durch Zudrehen des Hahns völlig unterbrochen, so verkleinert sich die Flamme und berührt schliesslich mit ihrer heissen Spitze Zündhölzer und Schiesspulver — augenblickliche Entzündung und Verpuffung ist die Folge.

3. Umgekehrte Verbrennung. Da die Verbrennung des Wasserstoffs im Sauerstoff eine mit Licht- und Wärmeerscheinung verbundene chemische Vereinigung der beiden Gase ist, so muss es gleichgültig sein, welches von ihnen die Atmosphäre bildet und welches das in geringerer Menge in jene einströmende Gas ist. Lässt man daher Sauerstoff aus einer Röhre in einen mit Wasserstoff gefüllten Raum treten und erhitzt das erstere Gas sofort auf irgend eine Weise bis zur Entzündungstemperatur, so entsteht eine Flamme: der Sauerstoff brennt im Wasserstoffgas.

Solche Verbrennungserscheinungen nennt man im Gegensatz zu der gewöhnlichen Art umgekehrte Verbrennung.

a. Um Sauerstoff gefahrlos in Wasserstoff verbrennen zu können, ist vor Allem nöthig, dass kein unverbrannter Sauerstoff sich mit Letzterem mischen kann. Am einfachsten füllt man einen etwas weiten und grossen Glascylinder mit Wasserstoffgas und entzündet Letzteres an der stets nach unten gerichteten Mündung des Cylinders. Dann wird die durch Kautschukschlauch mit einem Sauerstoff enthaltenden Gasometer verbundene Glasröhre, aus welcher das Sauerstoffgas langsam ausströmt, von unten durch die Wasserstoffflamme hindurch in das Innere des Cylinders geführt (Fig. 67). Der Sauerstoffstrom entzündet sich an der Wasserstoffflamme und brennt nun im Inneren des Cylinders schwachleuchtend [1]) fort; erlöscht aber selbstverständlich sofort wieder, wenn er aus der Wasserstoffatmosphäre heraus in die äussere Luft gebracht wird. Sollte durch irgend einen Zufall, etwa durch Knicken des Kautschukschlauches, die Sauerstoffflamme erlöschen, so lange noch viel Wasserstoff im Cylinder ist, so entferne man die Sauerstoffröhre augenblicklich, damit kein Knallgas gebildet wird.

b. Ein sehr leicht zu handhabender Apparat, welcher demselben Zweck dient wie der vorige und mit sicherem Erfolg arbeitet, ist von mir construirt und in Fig. 68 dargestellt worden.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Petroleumlampencylindern von etwa 24 cm Höhe und 3·5 cm Weite am oberen Ende. Beide Cylinder sind unten mit durchbohrten Stopfen verschlossen, durch deren Mitte die

---

[1]) Die Flamme wird sehr bald durch die Glasbestandtheile gefärbt und besser sichtbar.

Enden einer mindestens 1 cm weiten gläsernen U-Röhre [1]) hindurchgehen; die rechtwinklig gebogenen, etwa 0·6 cm weiten und etwas seitlich angebrachten Glasröhren führen die betreffenden Gase in die Cylinder.

Damit durch die Hitze der Flammen die oberen Enden der U-Röhre nicht zerspringen, sind über dieselben kurze, etwa 2 cm lange, Röhrchen aus zusammengerolltem Platinblech geschoben.

Soll der Versuch z. B. mit Wasserstoff (bequemer ist Leuchtgas) und Sauerstoff ausgeführt werden, so verschliesst man die obere Oeffnung des Cylinders *A* mit einem Kautschukstopfen oder einer eben geschliffenen

Fig. 67.



Fig. 68.



Metall- oder Glasplatte, verbindet die Röhre *a* mit dem Wasserstoffgasometer und lässt zunächst so lange Wasserstoffgas einströmen, bis die Luft aus *A* völlig ausgetrieben sein wird. Dann entzündet man das bei *b'* austretende Wasserstoffgas, nachdem der Cylinder *B* zu diesem Zweck abgenommen wurde. Ehe man ihn wieder aufsetzt, ist durch *b* Sauerstoffgas zuzuleiten. Man regulirt nun den Wasserstoffzufluss am besten mittelst eines eingeschalteten Schraubquetschhahns so, dass eine 2 bis 3 cm hohe Flamme in *B* brennt.

Soll nun die sogenannte umgekehrte Flamme hergestellt werden, so

---

[1]) Diese U-Röhre darf keine scharfen Ecken besitzen und ist nicht unnöthig lang zu wählen (anderenfalls erlöscht die durchstreichende Flamme unterwegs in Folge zu starker Abkühlung), sie kann ersetzt werden durch zwei gerade Glasröhren, deren untere aus den Stopfen hervorragende Enden mittelst eines weiten Kautschukschlauchs verbunden sind, die Flamme passirt Letzteren so rasch, dass ein Anbrennen des Kautschuks unmöglich ist.

nimmt man den Stopfen vom Cylinder *A* oben weg, und setzt ihn auf die Oeffnung des Cylinders *B*. Bereits beim Wegnehmen des Stopfens verkleinert sich die Flamme bei *b'*, schlüpft in die U-Röhre hinab, stülpt sich um und tritt als Sauerstoffflamme aus *a'* in den Cylinder *A*.

Wird der Stopfen auf den Cylinder *B* oben aufgesetzt, so kann kein Sauerstoffgas mehr hier entweichen und die Sauerstoffflamme in *A* vergrössert sich; man regulirt sie durch Drehen des Sauerstoffquetschhahns so, dass die Flamme wiederum etwa 2 bis 3 cm hoch erscheint.

Am besten ist es, diese Regulirung der Gasströme vor der Vorlesung auszuführen und die Schraubquetschhähne in ihrer so gefundenen Stellung zu belassen, während die Gasometerhähne geschlossen werden und während des Versuchs ganz geöffnet bleiben. Doch ist die Regulirung der Gasströme eine sehr leichte Sache und in wenigen Augenblicken geschehen. Haben die Flammen die passende Gröse erlangt, so wird die Vertauschung einfach durch abwechselndes Verstopfen der Cylinder *A* und *B* vorgenommen; es ist dann keine sonstige Manipulation mehr nöthig.

Ein grosser Uebelstand ist die fast völlige Unsichtbarkeit der beiden Flammen; selbst wenn diese 3 cm und darüber gross sind, werden sie von entfernt Sitzenden nicht mehr wahrgenommen.

Darum erscheint es durchaus nöthig, die Flammen auf künstliche Weise leuchtend zu machen, was leicht dadurch geschehen kann, dass man in die Kautschukschläuche, welche die Gase dem Apparat zuführen, etwas gefälltes, trocknes kohlensaures Strontium bringt, von welchem dann der die betreffende Atmosphäre bildende Gasstrom besonders beim Beklopfen des Schlauchs soviel Staub mit fortreisst, dass die Flamme stark roth gefärbt wird.

Sind die Brennerröhren durch einen Schlauch verbunden, so ist in diesen etwas Strontiumcarbonat einzufüllen.

Ein solches Aushülfsmittel ist überflüssig, sobald statt des Wasserstoffs Leuchtgas verwendet wird, welches einfach aus der Gasleitung in den Apparat zu leiten ist. Die Flamme des Leuchtgases im reinen Sauerstoff zeigt einen blendenden Glanz, während andererseits die Sauerstoffflamme zwar blau, aber bei weitem deutlicher sichtbar ist, als die Flamme im reinen Wasserstoff.

Will man Luft statt des Sauerstoffs verwenden, so ist ein recht starker, aus weiter Röhre zufliessender Luftstrom nöthig und es darf auch keine zu enge U-Röhre (nicht unter 1 cm lichte Weite) benutzt werden, denn sonst erlöscht die viel weniger heisse Flamme, während sie die Verbindungsröhre passirt.

Um mittelst Leuchtgas und Luft den Versuch anzustellen, bedarf man keines mit Luft gefüllten Gasometers; man lässt den Cylinder *B* ganz weg und entkorkt oder schliesst einfach die obere Oeffnung des Cylinders *A*. Durch den in *A* aufsteigenden Leuchtgasstrom wird so viel Luft eingesaugt, dass diese eine deutlich sichtbare Flamme in *A* bildet. Soll die Flamme wieder hinausgedrückt werden, so ist jedenfalls der Gas-

hahn fast vollständig zu öffnen, damit das Hinüberschlüpfen der Flamme rasch genug geschieht, um sie nicht in der U-Röhre erlöschen zu lassen. Will man der Symmetrie halber auch die Leuchtgasflamme, welche aus b' brennt, mit einem Cylinder umgeben, so darf derselbe unten entweder gar nicht verkorkt werden oder nur mit einem von grossen radialen Ausschnitten durchbrochenen Stopfen, damit die Luft gehörigen Zutritt hat.

c. Bei **Wasserstoff und Luft** verfährt man ebenso; da es sich mitunter ereignet, dass sich der aus A oben ausströmende Wasserstoff entzündet, so fand ich es zweckmässig, statt des Lampencylinders eine etwas längere Röhre (ungefähr 35 cm lang und 3 cm weit) zu verwenden, Fig. 69.

Die Ausführung des Versuchs geschieht dann ganz wie für Luft und Leuchtgas soeben angegeben wurde.

Fig. 69.



Fig. 70.



d. Vielleicht sagt Manchem das etwas geänderte Arrangement Fig. 70 mehr zu, wobei das Herüberwandern und Umstülpen der Flamme im horizontalen Verbindungsrohr deutlicher sichtbar ist. Mit Leuchtgas und Sauerstoff arbeitet dieser Apparat sehr gut. Man wähle die Kugeln nicht zu klein und die oberen Tubulaturen etwas weit und lasse die Flammen nicht zu gross und zu lange brennen, damit die dicken Glaswände der Kugeln nicht springen.

Bei Luft und Leuchtgas kann die zweite Kugel weggelassen werden, da der aus der einen Kugel oben austretende Leuchtgasstrom genügend Luft durch die horizontale Röhre einsaugt. Letztere sollte wenigstens 1 cm weit und nicht unnöthig lang sein, damit die passirende Flamme nicht zu stark abgekühlt wird und in Folge dessen erlöscht.

e. Zieht man es vor, die Entzündung eines Gases in einer anderen Atmosphäre als der Luft durch den electrischen Funken zu bewerkstelligen, so ist folgender von **Kekule** angegebene Apparat zu benutzen.

Der Hals eines wenigstens 1 l fassenden Ballons, Fig. 71, ist mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen kürzere Röhre das als Atmosphäre zu benutzende Gas eingeführt wird, im Falle es schwerer als Luft ist (Chlor z. B.); ist es leichter als Luft, so lässt man es durch *c* einströmen. Das Gas, welches in geringerer Menge eintreten und die Flamme bilden soll, wird durch die längere gerade Röhre *a*, auf deren oberes Ende ein Specksteinbrenner aufgekittet ist, unter die Mitte des Ballons geführt. Das Verbrennungsproduct, sowie das über-

Fig. 71.

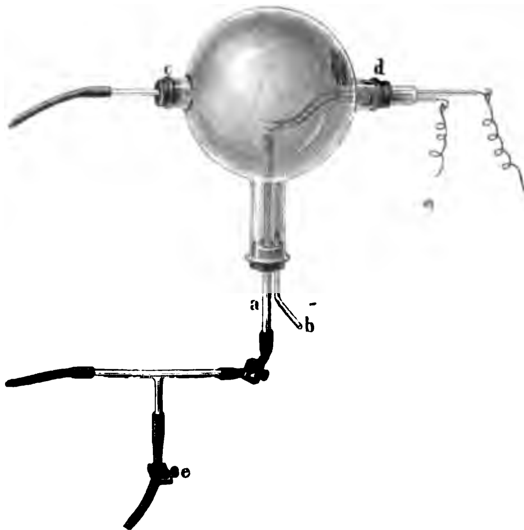
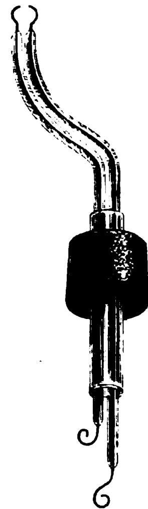


Fig. 72.



schüssige, die Atmosphäre bildende Gas wird durch die Röhre *c* resp. *b* in die Luft oder in den Abzug geleitet.

Die im Stopfen *d* drehbar befestigte Zündvorrichtung, Fig. 72, besteht aus zwei fast ihrer ganzen Länge nach in dünne Glasröhren eingeschmolzenen Platindräthen, welche einerseits mit den Poldräthen eines Inductionsapparates verbunden werden und mit ihren freien Enden sich auf Funkenschlagweite gegenüberstehen. Die beiden Röhren sind theilweise in eine etwas weitere Glasröhre eingekittet [1]), welche sich in dem Kautschukstopfen mit Leichtigkeit drehen oder vor- und zurückschieben lässt. Die dünnen Glasröhren mit den Platindräthen sind, soweit sie in den Ballon zu stehen kommen, viertelkreisförmig gebogen. Damit der Inductionsfunke ausserhalb des Ballons nicht zwischen den Drathhaken überspringen kann, müssen die dünnen Glasröhren, welche die Dräthe umschliessen, entweder weiter auseinandergebogen werden oder man macht die eine Röhre nebst Drath kürzer wie die andere (siehe Fig. 72).

---

[1]) Dies kann mit Siegellack geschehen.

Soll der Versuch angestellt und z. B. Sauerstoff in Leuchtgas verbrannt werden, so wird zunächst das Leuchtgas durch *c* eingeleitet und wenn die Luft ausgetrieben ist, der Funkenzünder gerade über der Brenneröffnung in Thätigkeit gesetzt. Erst dann lässt man das Sauerstoffgas in langsamem Strom durch die Röhre *a* eintreten, an deren Brenner es sich entzündet. Sobald die Flamme stetig brennt, wird der Zünder gedreht, so dass hierdurch die Platindräthe, welche sonst Schaden leiden, aus der Flamme entfernt werden.

Man beachte, dass gefährliche Explosionen eintreten können, wenn sich Sauerstoff mit Leuchtgas oder Wasserstoffgas etc. in dem Ballon gemischt hat, ohne dass Entzündung eingetreten war; aus diesem Grunde dürften Versuche mit dem Apparat nur von kundigen Händen anzustellen sein. Die Vorrichtung kann zu mancherlei Verbrennungsversuchen benutzt werden, so um Wasserstoff in Sauerstoff oder in Chlor, ferner um Chlorgas in Wasserstoff und Leuchtgas oder um Leuchtgas oder Ammoniak in Sauerstoff zu verbrennen.

Als Brenner sind für die meisten Versuche einfach Lochbrenner aus Speckstein zu verwenden, Ammoniak brennt in Sauerstoff am besten aus einem Flachbrenner.

Mit Luft ist in Leuchtgas mit vorstehendem Apparat keine Flamme zu erzielen.

Bei der Ausführung der Versuche ist es von Wichtigkeit, dass das zu verbrennende Gas bei Beginn des Versuchs gerade in der richtigen Menge und in reinem Zustand in den Brenner gelangt. Dies lässt sich dadurch erreichen, dass man zwischen den Gasbehälter oder den Entwickelungsapparat und die Brennröhre ein T-Rohr einschaltet und den Gasstrom anfangs bei geschlossenem Hahn *a* durch die Röhre *e* entweichen lässt, bis er rein und gehörig regulirt ist.

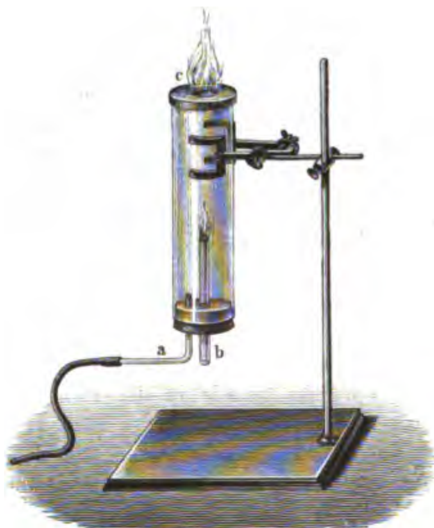
f. Einfache Vorrichtung, um Luft in Leuchtgas zu verbrennen. (Auch zur Erläuterung der Bunsen'schen Kochlampen zu benutzen.)

Ein vertical befestigter Argandlampencylinder, oben mit einer in der Mitte 2 bis 3 cm weit durchbohrten Messingkappe bedeckt, wird an seinem unteren Ende mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der eine engere kurze Glasröhre *a* trägt, durch welche Leuchtgas in den Cylinder bei fast völlig geöffnetem Hahn einströmt. Die andere oben und unten offene Röhre *b*, etwa von den Dimensionen eines Reagenzröhrchens, dient dazu die Luft eintreten zu lassen. Das Leuchtgas, welches bei *c* entzündet wird, saugt in Folge seiner aufsteigenden Bewegung im Innern des Cylinders einen Luftstrom durch die Röhre *b* herauf [1]), welcher durch einen von unten durch *d* eingeführten brennenden Fidibus entzündet werden kann. Als Fidibus verwende man ein sogenanntes Lampenhölz-

[1]) Dass dies in der That der Fall ist, kann man leicht dadurch zeigen, dass eine Kerzenflamme in der Nähe der unteren Oeffnung von *b* in die Röhre hineingesaugt wird.

chen, wie solche in Zündholzfabriken mit Maschinen hergestellt werden, oder schneide sich sehr dünne lange Holzspähnchen, denn zusammengelegte Papierstreifen verbrauchen wegen ihrer raschen Verbrennung zu viel Sauerstoff, und veranlassen, da man sie nicht rasch genug nach der Entzündung des Luftstromes aus der Röhre herausziehen kann, dass die Sauerstoffflamme wieder erlöscht. Auch ein kleines Gasflämmchen, welches aus einer engen, durch Kautschukschlauch mit der Gasleitung verbundenen Glasröhre brennt, kann bequem zum Entzünden der umgekehrten Flamme verwendet werden; es hat den Vorzug, dass es in der engen Röhre nicht so leicht erlöscht wie ein Holzspahn.

Fig. 73.



Ist der Leuchtgasstrom zu stark oder die Röhre *b* zu weit, so wird die Luftflamme im Innern des Cylinders gross und unruhig, ist die Röhre etwas eng, so erlöscht der eingeführte brennende Holzspahn leicht; deshalb ist es empfehlenswerth, eine etwa 1·5 cm weite Brennerröhre zu verwenden und den allzu starken Luftzutritt dadurch zu reguliren, dass man das untere Ende der Röhre sogleich nach der Entzündung mit einem Stück Kautschukschlauch versieht, dessen Oeffnung durch einen Schraubenquetschhahn nach Bedürfniss verengert ist. Auch ein rasch eingesetzter Kork, mit der geeignet weiten Durchbohrung versehen, kann denselben Zweck erfüllen.

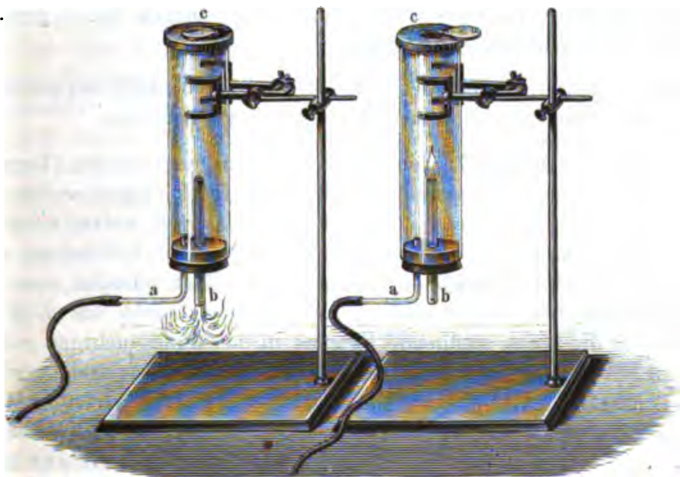
Immerhin erfordert die Entzündung des Luftstromes und die Handhabung des vorstehenden Apparates einige Geschicklichkeit. Um den Versuch aber in absolut sicherer Weise auch für ungeübte Hände ausführbar zu machen, empfehle ich die Messingkappe *c* mit einem verschiebbaren Messingplättchen [1]) zu versehen, mit welchem die 2 bis 3 cm weite Oeffnung verschlossen werden kann (Fig. 74). Die Luftröhre *b* ist etwa 1 cm weit zu wählen.

---

[1]) Statt des Schiebers könnte selbstverständlich auch ein Stopfen zum Verschliessen der Oeffnung benutzt werden. Ist diese etwas eng, so darf der Leuchtgashahn nicht ganz geöffnet werden, weil sonst die Luftflamme zu klein ausfällt.

Zunächst lässt man das Gas bei weit geöffnetem Hahn eintreten und durch *c* entweichen; ist alle Luft aus dem Cylinder hierdurch ausgetrieben, so schliesst man die Oeffnung *c* und entzündet das bei *b* nach unten ausströmende Gas. Dasselbe brennt mit grosser Flamme; alsbald schiebt man den Deckel über der Oeffnung *c* zur Seite, worauf sofort die Gasflamme in der Röhre aufsteigt und als Luftflamme im Innern des Cylinders weiterbrennt. Das bei *c* austretende überschüssige Leuchtgas

Fig. 74.



ist daselbst zu entzünden; es brennt schwach leuchtend, weil ihm die Verbrennungsproducte der inneren Flamme beigemengt sind (siehe bei Kohlenstoff: Theorie leuchtender Flammen).

Der Apparat zeigt somit im Innern des Cylinders die Flamme des in der Leuchtgasatmosphäre brennenden Sauerstoffs, darüber aber bei *c* brennt das Leuchtgas im Sauerstoff der Luft.

h. An der umgekehrten Flamme lässt sich kein Papier etc. entzünden. Verschliesst man die Oeffnung *c* des vorigen Apparats einen Augenblick durch ein Brettchen oder den Schieber, so erlischt die obere Flamme und man kann nun Holzspähne, Papierfidibus etc. in den Cylinder einführen und der umgekehrten Flamme nähern; es gelingt nicht, diese leicht brennbaren Gegenstände an derselben anzuzünden, da der zu ihrer Verbrennung unentbehrliche Sauerstoff fehlt. Nur soweit brennt ein Fidibus ab, als die Flamme den nöthigen Sauerstoff liefert, d. h. soweit als das Holz in die Flamme selbst eintaucht. Aus einem in dieselbe gehaltenen Papierstreifen wird genau ein Stück von der Grösse und Form der Sauerstoffflamme herausgebrannt.

i. Verbrennung Sauerstoff liefernder Verbindungen in Wasserstoff oder Leuchtgas. Nicht nur Gase und Dämpfe, sondern auch solche feste und flüssige Körper, welche bei höherer Temperatur Gase oder Dämpfe entwickeln, die im Stande sind sich mit Sauerstoff unter Glüherscheinung zu verbinden, liefern bekanntlich eine Flamme, wenn sie in reinem Sauerstoff oder in der Luft entzündet werden. Ebenso können auch solche feste oder flüssige Stoffe, welche bei ihrer Verbrennungstemperatur Gase oder Dämpfe erzeugen, die sich mit Wasserstoff unter Feuererscheinung vereinigen können, eine umgekehrte Flamme hervorbringen, wenn man die genannten Stoffe genügend erhitzt in eine Wasserstoffatmosphäre bringt.

Zu den hierauf bezüglichen Versuchen ist es ebenfalls bequemer, sich des Leuchtgases statt des reinen Wasserstoffs zu bedienen.

Den Apparat Fig. 75, welcher auch zu den vorigen Versuchen benutzt wurde, versieht man jetzt mit einem Kork, durch welchen nur die Gasleitungsröhre führt. Man lässt das Gas voll unten einströmen und entzündet es bei *a*. In einem kleinen metallenen Löffelchen, dessen Stiel ein nach oben gerichteter starker Drath bildet, schmilzt man chlorsaures Kalium bis zum starken Schäumen und taucht das Löffelchen dann durch die bei *a* brennende Flamme in den mit Leuchtgas gefüllten Cylinder. Der aus jenem Salz entwickelte Sauerstoff entzündet sich an der Flamme und brennt nun mit durch das Kalium violett gefärbter glänzender Flamme weiter. Verwendet man chlorsaures Barium, so entsteht eine brillant grüne Flamme. Chlorsaures Strontium liefert eine prachtvoll rothe und chlorsaures Natrium eine intensiv gelbe Flamme. Auch erwärmte rauchende Salpetersäure entzündet sich, wenn sie in dem Löffelchen durch die Gasflamme in die Leuchtgasatmosphäre gebracht wird, ebenso Jodsäure.

Fig. 75.



Statt der chlorsauren Salze kann man auch ein Gemenge von etwa 4 Theilen chlorsaurem Kalium und 1 Theil salpetersaurem Strontium oder Natrium verwenden, die Flamme des brennenden Sauerstoffs wird zwar ebenso hell, aber doch nicht so schön rein gefärbt; die grüne Bariumflamme lässt sich auf

diese Weise nicht erzeugen, da das Roth der Kaliumflamme jene Farbe verdeckt.

Die Lichtentwickelung ist bei diesen umgekehrten Verbrennungen ebenso intensiv, wie bei den gewöhnlichen Verbrennungsversuchen mit Phosphor, Schwefel, Eisen etc. im reinen Sauerstoffgas.

4. Im Innern der Flamme sind unverbrannte Gase. Zur Erläuterung der Flammen jeder Art bedarf es noch des Beweises, dass in ihrem Innern unverbrannte Gase oder Dämpfe enthalten sind.

Dass der innere Kern der umgekehrten oder Sauerstoffflamme noch mit diesem Gas erfüllt ist, ergiebt sich daraus, dass der hineingehaltene Papierstreifen (Versuch h. S. 109), in diesem Sauerstoff verbrennen konnte.

Bei den gewöhnlichen Verbrennungserscheinungen in der atmosphärischen Luft sind es Gase oder auch Dämpfe, welche in Folge der Hitze aus dem festen oder flüssigen Brennstoff entwickelt werden, die den inneren dunkeln Theil der Flamme bilden. Dieser ist somit die Vorrathskammer der Gase, welche später weiter nach aussen mit dem Sauerstoff zusammentreffen und in Folge der Verbrennungstemperatur glühend werden.

a. Dass der Kern der aus festen oder flüssigen Brennmaterialien erzeugten Flamme wirklich dampfförmige Producte enthält, welche die Flamme hervorrufen, wird in der Art bewiesen, dass man vorsichtig eine brennende Talgkerze mit langer Schnuppe ausbläst. In Folge der Abkühlung kann die Verbrennung nicht weiter gehen, die brennbaren Dämpfe steigen als dichter Rauch in die Höhe und lassen sich von oben her (etwa 2 cm hoch) durch eine genäherte Flamme entzünden. Die Entzündung pflanzt sich dann sofort zurück zu dem Ursprung der Rauchsäule, dem Docht, und die Kerze wird wieder in Brand gesetzt.

b. Die verbrennliche Natur der Gase im Innern einer Flamme lässt sich statt mit complicirten Saugapparaten, wie solche zu analytischen Versuchen verwendet werden, auch auf folgende Art constatiren.

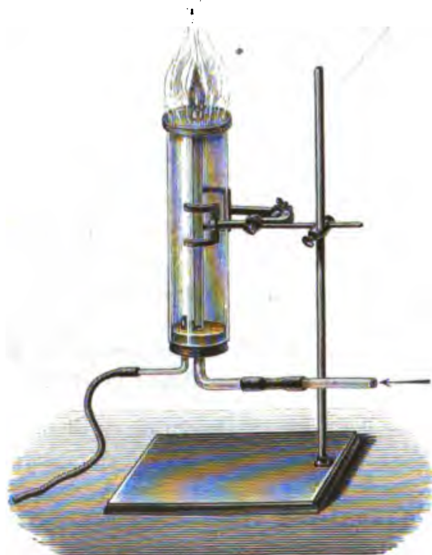
Man halte eine Glasröhre schief mit ihrem unteren Ende in den dunkeln Kern einer leuchtenden Gas-, Petroleum-, oder Weingeistflamme, welche nur von aussen her Luft zugeführt erhalten. Das in der Flamme aufgespeicherte Gas wird zum Theil in der Röhre aufsteigen und sich an deren oberem Ende entzünden lassen.

c. Umgekehrte Flamme im Innern einer gewöhnlichen. Durch das Einbringen einer Röhre wird die Flamme in der That stark abgekühlt und der Zuhörer könnte geneigt sein, das Auftreten unverbrannter Gase diesem Umstande zuzuschreiben. Dieses lässt sich vermeiden, wenn man den Versuch von folgender Ueberlegung ausgehend arrangirt. Wenn das Innere einer Flamme unverbrannte Dämpfe oder Gase

enthält, so muss ein Sauerstoff- oder Luftstrom, in diesen dunkeln Theil der Flamme eingeführt, gerade so verbrennen, wie dies durch die Versuche über umgekehrte Verbrennung des Sauerstoffs in einer Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre früher anschaulich gemacht worden ist.

Der auf Anwendung von Leuchtgas berechnete Apparat besteht aus einem etwa 30 cm langen, 6 cm weiten vertical befestigten Glascylinder, dessen untere Oeffnung ein zweimal durchbohrter Kork verschliesst. Durch die Mitte Desselben ist eine verticale 40 cm lange und 1·2 cm weite Glasröhre (die Luftröhre) eingeschoben, welche durch ein die obere Mündung des Cylinders überdeckendes Drathnetz soweit hindurchgeführt ist, dass sie aus Letzterem nur ganz wenig hervorragt. Das untere Ende dieser Luftröhre steht mit dem Windrohr eines Gebläses oder mit der Ausströmungsröhre eines mit Luft gefüllten Gasometers in Verbindung. Die andere, mehr seitliche Bohrung des den Cylinder unten verschliessenden Korks enthält eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, welche mit der Gasleitung direct verbunden wird. Lässt man das Gas nun in den Cylinder einströmen und entzündet dasselbe, nachdem die Luft ausgetrieben ist, über dem Drathnetz, so erhält man eine fast fusslange hellleuchtende Flamme mit dunklem Kern. Führt man hierauf durch die Luftröhre einen nicht zu starken Luftstrom ein, so entzündet sich derselbe an der Spitze der Flamme, die Entzündung schlägt zurück bis an die obere Mündung der Luftröhre, und man erhält so eine umgekehrte (Sauerstoff-) Flamme in dem aus unverbrannten Gasen bestehenden inneren Kern der gewöhnlichen Leuchtflamme. Um dem ganzen Auditorium den Querschnitt dieser doppelten Flamme zu zeigen, drückt man sie durch ein schräg gehaltenes Drathnetz nieder und erblickt alsdann die umgekehrte (Sauerstoff-) Flamme tulpenartig von einem scharf begrenzten Lichtmantel umgeben.

Fig. 76.



Sehr schön lassen sich beide Flammen auf weite Entfernung hin unterscheiden, wenn man in den Luftstrom ausserhalb der Luftröhre ein

Stückchen weiten Kautschukschlauch eingeschaltet, in welchem sich etwas gefälltes und getrocknetes Strontiumcarbonat befindet. Es genügt, den Schlauch ein wenig mit dem Finger zu beklopfen, um soviel Staub in den Luftstrom zu bringen, dass die innere Flamme schön purpurroth gefärbt wird.

Die Zufuhr der Luft kann ganz gut aus einem Gasometer geschehen, bequemer ist aber, den Windstrom eines doppelt wirkenden Blasbalgs zu benutzen, weil man die Stärke dieses Stromes stets gleichmässig erhalten und auch beliebig steigern kann. Ein Quetschhahn dient zur Regulirung der Luftzufuhr, und seine Stellung muss für das zu benutzende Gebläse vor der Vorlesung fixirt werden, weil das Entstehen und Fortbrennen der inneren umgekehrten Flamme allein hiervon abhängt, und die richtige Stärke des Luftstroms mitunter nicht so leicht zu finden ist.

Daher kommt es denn auch, dass man sich vergeblich bemühen kann, den Luftstrom zur Entzündung zu bringen, welchen man durch ein Löthrohr in das Innere einer leuchtenden Flamme bläst, weil man es nicht in der Gewalt hat, durch eine so feine Oeffnung einen gleichmässig schwachen Luftstrom zu treiben, während bei Anwendung weiter Glasröhren ohne grosse Schwierigkeit im Innern jeder leuchtenden Flamme die Erscheinung der sogenannten umgekehrten Verbrennung hervorgerufen werden kann, so z. B. im gewöhnlichen Gasgebläse bei schwachem Luftstrom.

Will man für Vorlesungszwecke die Anwendung des Leuchtgases vermeiden und ein Material benutzen, aus welchem die brennbaren Gase und Dämpfe erst in der Flamme gebildet werden, so kann man sich mit Vortheil des Petroleums bedienen, indem man einen etwas grossen Porzellantiegel mit Watte füllt, welche mit jenem Oel getränkt ist, und diese einfache Lampe anzündet. Der Luftstrom wird in diesem Falle durch ein horizontales, vorn kurz nach oben aufgebogenes Glasrohr bis in die Mitte der Flamme geführt.

d. Zum Nachweis, dass im Innern der Leuchtflammen unverbranntes Gas enthalten ist, kann man auch die bekannte Thatsache verwenden, dass ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von etwa vier Theilen chlorsaurem Kalium und einem Theil salpetersaurem Strontium in Leuchtgas, Wasserstoff oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen mit äusserst intensiver Flamme verbrennt, wenn die Entzündung des aus jenem Gemisch entwickelten Sauerstoffs durch Uebertragung einer Flamme bewirkt worden ist. Um diesen leicht ausführbaren Versuch für den oben angegebenen Zweck zu benutzen, hat man nur nöthig, das in einem kleinen Löffelchen enthaltene Gemisch in der Spitze irgend einer Leuchtflamme zum Schmelzen zu bringen und es hierauf in den dunkeln Kern der Flamme zu halten, wo der entwickelte Sauerstoff die glänzendste Lichterscheinung verursacht, während er im leuchtenden Theil der Flamme oder gar ausserhalb derselben sofort erlischt.

§. 7.

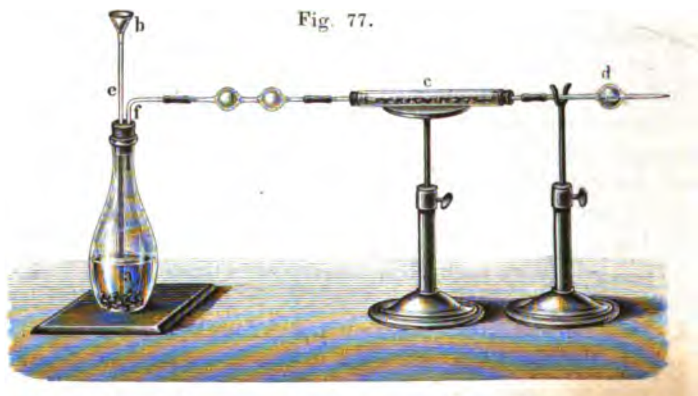
Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoff.

Das Bestreben des Wasserstoffs sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist auch oft dann noch erfolgreich, wenn der Sauerstoff nicht frei, sondern an ein anderes Element gebunden ist. So entzieht Wasserstoff vielen glühenden Metalloxyden den Sauerstoff und bildet als Dampf entweichendes Wasser, während das Metall zurückbleibt.

1. Reduction des Eisenoxyds siehe bei Eisen.

2. Um die Reduction des Kupferoxyds auszuführen, leitet man einen durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Chlorcalcium getrockneten, langsamen Wasserstoffstrom über trocknes, schwarzes Kupferoxyd, welches sich in einer Kugelröhre aus schwerschmelzbarem Glas befindet (Fig. 77). Erst wenn die atmosphärische Luft aus dem Entwickelungsapparat und den damit verbundenen Röhren ausgetrieben ist, erhitzt man die Kugel *d*, welche das Kupferoxyd enthält, durch eine

Fig. 77.



Gas- oder Weingeistlampe. Unter plötzlichem Erglühen findet die Reduction des Oxyds zu Metall statt, und das entstandene Wasser tritt als dichter Dampf mit dem überschüssigen Wasserstoffgas aus. Ist weiter stromabwärts in der Röhre noch eine zweite Kugel angeblasen, so beschlägt sich diese innen mit Wassertröpfchen. Hört das lebhafte Erglühen des Oxyds auf, so ist die Operation beendigt, und das braunrothe lockere Kupferpulver erhält, wenn es erst nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom aus der Kugelröhre entfernt wurde, beim Reiben in einem Achatmörser den charakteristischen, rothen Metallglanz des Kupfers.

3. Reductionsversuch in anderer Weise. Der Drahtstiel eines Eisenlöffelchens, wie solche bei Verbrennungsversuchen des Phosphors, Schwefels etc. vielfache Anwendung finden, wird nach abwärts gebogen, etwas schwarzes **Kupferoxyd** hierauf in dem Löffelchen ziemlich stark er-

hitzt und dasselbe dann von unten in einen mit Wasserstoffgas gefüllten Cylinder gebracht. Sofort erglüht das Kupferoxyd heftig und fährt damit fort, bis es vollständig zu braunrothem Pulver von metallischem Kupfer reducirt ist. Durch Reiben in einem Achatmörser erhält das Pulver Metallglanz.

4. Bei Weitem deutlicher und von fern sichtbarer zeigt sich die alternirende Reduction und Oxydation, wenn man eine blank geputzte **Kupferglocke** — etwa einen kupfernen Tiegel — welche mit der Mündung auf einem Ringe ruht, von unten her durch einen kräftigen Dreibrenner erhitzt. Die Kupferoberfläche oxydirt sich und wird schliesslich grauschwarz. Hierauf lässt man Wasserstoffgas durch die Röhre eines nach unten gehaltenen Glastrichters ausströmen und hält den Trichter über die fast glühende Kupferglocke. Es erfolgt oft eine schwache Verpuffung und die Glocke nimmt fast augenblicklich ihre Kupferfarbe wieder an. Entfernt man den Trichter wiederum, so oxydirt sich das noch heisse Metall abermals an der Luft, nimmt Regenbogenfarben an und wird schliesslich wieder grau. Wenn nun nochmals der Wasserstoffstrom auf die Glocke geleitet wird, so findet abermalige Reduction statt u. s. f. Siehe auch Versuch 2, Seite 49.

Ueber Krystallwasser und Krystallbildung siehe bei: Salpetersaure Salze.

Ueber Decrepitationswasser siehe bei: Kochsalz.

Ueber Hydroxyde und Säuren, über Salze und deren Lösungsmittel siehe bei: Salpetersaure Salze.

§. 8.

Wasserstoffhyperoxyd, H_2O_2.

1. Darstellung. Das im Handel vorkommende Bariumhyperoxydhydrat liefert beim allmäligen Eintragen in stark abgekühlte, verdünnte Chlorwasserstoffsäure bis diese grösstentheils neutralisirt ist, eine durch Filtration zu klärende Flüssigkeit, welche neben Chlorbarium und etwas freier Salzsäure eine ziemlich reichliche Menge Wasserstoffhyperoxyd enthält. Zu den hauptsächlichsten Reactionen dieser Verbindung kann die so erhaltene Flüssigkeit in Vorlesungen sehr gut Verwendung finden, da die Verunreinigungen kaum störend sind.

Um indess eine reinere concentrirte Wasserstoffhyperoxydlösung zu erhalten, ist eine grössere Menge der möglichst wenig sauren Flüssigkeit mit concentrirtem Barytwasser (Bariumhydroxydlösung) bis zur alkalischen Reaction zu versetzen und der entstandene weisse Niederschlag von Bariumhyperoxydhydrat abzufiltriren und auszuwaschen. Dieses so erhaltene Product wird, so lange es nicht eingetrocknet war, durch verdünnte Schwefelsäure sehr leicht und vollständig zersetzt, was bei dem käuflichen trocknen Hyperoxydhydrat durchaus nicht der Fall

ist; soll das Hyperoxyd nicht sofort verbraucht werden, so bewahre man es in feuchtem Zustande in wohl zu verschliessendem Glase auf.

Um reines Wasserstoffhyperoxyd zu bereiten, wird das Bariumhyperoxydhydrat unter Umrühren in abgekühlte verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 5 Thle. Wasser) eingetragen, bis diese fast neutralisirt ist. Die Flüssigkeit filtrirt man nach dem Absetzen und fällt die noch vorhandene geringe Menge überschüssiger Schwefelsäure vorsichtig mit Barytwasser aus, im Falle man reines Wasserstoffhyperoxyd wünscht; da jedoch der geringe Schwefelsäuregehalt zur Ausführung der Reactionen etc. nicht hinderlich ist, so dürfte meistens diese letztere Ausfällung mit Barytwasser unterlassen werden, um so mehr als leicht auch etwas Wasserstoffhyperoxyd dabei verloren geht, indem Bariumhyperoxyd niederfällt. Man spart gleichzeitig die mit Verlust verbundene abermalige Filtration.

Die erhaltene reine Wasserstoffhyperoxydlösung wird über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt.

Die einigermaassen concentrirte Lösung darf nicht mehr filtrirt werden und ist überhaupt möglichst kalt zu halten, resp. in Eis aufzubewahren; trotzdem zersetzt sie sich bald unter Sauerstoffentwickelung.

2. Reactionen des Wasserstoffhyperoxyds.

a. Beim Erwärmen auf 50° entwickeln die Lösungen der Verbindung in stürmischer Weise Sauerstoffgas, und zwar um so energischer, je concentrirter sie sind. Das Erhitzen kann im Reagenzröhrchen oder Kölbchen vorgenommen werden, worauf die Gegenwart des Sauerstoffs durch Einführen eines glimmenden Holzspahns zu constatiren ist.

b. Sauerstoffentwickelung bei Gegenwart gewisser unverändert bleibender Substanzen. Die Contactwirkung ist um so lebhafter, je concentrirtere Wasserstoffhyperoxydlösung benutzt wird.

Dieselbe bringe man in ein Reagenzröhrchen und füge etwas Platinmohr oder fein gepulverten Braunstein zu.

Dass das sich lebhaft entwickelnde Gas Sauerstoff ist, wird durch ein glimmendes Hölzchen erkannt. Im Falle die verwendete Hyperoxydlösung schwefelsäurehaltig war, rührt das entweichende Sauerstoffgas auch theilweise vom Braunstein her (siehe unten).

c. Sauerstoffentwickelung aus Wasserstoffhyperoxyd und einer zugefügten sauerstoffreichen Verbindung.

α. Mit verdünnter Salzsäure versetztes Wasserstoffhyperoxyd schäumt beim Einstreuen von Braunsteinpulver stark auf. Der entweichende Sauerstoff rührt zum Theil vom Wasserstoffhyperoxyd, zum Theil von sich zu Oxydulsalz auflösendem Manganhyperoxyd her.

β. Eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium wird auf Zusatz von Wasserstoffhyper-

oxyd sofort entfärbt, wobei stürmische Sauerstoffentwickelung eintritt. Das Mangan bleibt als Oxydulsulfat in Lösung.

d. Oxydirende Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds.

α. Zu der Lösung von Bariumhydroxyd gebracht, bewirkt eine neutrale Wasserstoffhyperoxydlösung einen weissen Niederschlag von wasserhaltigem Bariumhyperoxyd ($Ba\,O_2 + 8\,H_2\,O$).

β. Angesäuerte Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung wird auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu Oxydsalzlösung oxydirt. Statt der wenig haltbaren Eisenvitriollösung kann die Lösung von Eisenoxydulammoniumsulfat benutzt werden. Mit etwas Wasserstoffhyperoxyd versetzt färbt sich die vorher fast farblose Flüssigkeit braungelb und Ammoniak bewirkt nun einen braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd.

γ. Schwefelsäurefreie, wässerige schweflige Säure (siehe bei: Schwefelsäurebildung, Versuch e) wird durch Wasserstoffhyperoxyd in Schwefelsäure verwandelt.

e. Eine charakteristische Reaction des Wasserstoffhyperoxyds bietet sein Verhalten gegen verdünnte, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Lösung von dichromsaurem Kalium resp. gegen verdünnte Chromsäurelösung. Die vorher röthlich gelbe Flüssigkeit wird sofort tief indigoblau, eine Färbung, welche jedoch nach einiger Zeit verschwindet. Schüttelt man die blaue Lösung mit Aether, so löst sich die blaue Substanz in diesem auf, und die untere wässrige Flüssigkeit wird farblos. Die ätherische Lösung ist etwas haltbarer, aber auch sie entfärbt sich nach kurzer Zeit. Die Zusammensetzung des blauen Körpers ist noch unbekannt; man hält ihn für eine höhere Oxydationsstufe des Chroms.

Stickstoff.

§. 1.

Gewinnung des Stickstoffs.

1. Aus Luft durch Wegnahme des Sauerstoffs mit Hülfe brennenden Phosphors. Mitten in einer mit Wasser gefüllten Wanne, Fig. 78 (a. f. S.), lasse man eine etwas grosse Korkscheibe, die von einem dicken Spundkork abgeschnitten wurde, schwimmen, lege ein kleines Porzellanschälchen oder Tiegelchen, in dem sich ein bohnengrosses, mit Fliesspapier abgetrocknetes Phosphorstückchen befindet, darauf und zünde Letzteres an.

Eine oben tubulirte, noch unverstopfte und nicht zu grosse Glasglocke ist nun über den brennenden Phosphor zu stürzen, aber nicht fest auf den Boden der Wanne, sondern auf einige in derselben liegende dicke Glasstäbe zu setzen, damit das Wasser ungehindert in die Glocke treten kann. Sofort ist die obere Tubulatur mit einem **luftdicht passenden** Stopfen zu verschliessen, worauf die Volumverminderung der eingeschlossenen Luft beginnt. (Wird die Glocke bereits verkorkt über den brennenden Phosphor gestürzt, so dehnt sich die Luft rasch aus, quillt unten in Blasen aus der Glocke und zwar manchmal mit solcher Heftigkeit, dass das schwimmende Schälchen umschlägt und der Versuch verdorben ist.) Wenn der Phosphor erloschen, muss das äussere Niveau in der Wanne durch Zugiessen von Wasser bis zur Höhe des Niveaus innerhalb der Glocke aufgefüllt werden, bevor man den Kork öffnet und zeigt, dass eine an einem Drath in die Glocke herabgeführte Wachskerze erlöscht. Versäumt man das Auffüllen des äusseren Wasserstandes, so sinkt das Wasser in der Glocke beim Oeffnen des Korks bis zur Höhe des äusseren Niveaus und die gleichzeitig von oben hereingesaugte sauerstoffhaltige Luft verursacht leicht ein Fortbrennen der eingetauchten Kerze, welche doch augenblicklich erlöschen soll.

Fig. 78.



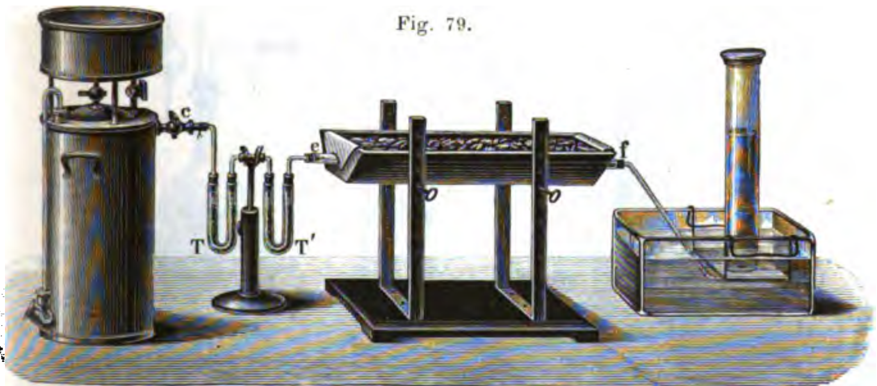
Statt Phosphor kann auch absoluter Alkohol in dem Schälchen verbrannt werden, wodurch der Stickstoff noch durch Kohlensäure verunreinigt wird. Ganz rein ist der mit brennendem Phosphor erhaltene Stickstoff aber auch nicht.

2. **Aus Luft durch Wegnahme des Sauerstoffs mittelst glühenden Kupfers.** Die zu verwendenden Kupferdrehspähne glühe man in einer Verbrennungsröhre aus, während ein langsamer Strom getrockneten Wasserstoffgases die Röhre durchfliesst. Natürlich ist zunächst das Gas einzuleiten und erst mit dem Erhitzen der Röhre zu beginnen, wenn alle Luft aus derselben und aus dem Wasserstoffentwickelungsapparat ausgetrieben ist; anderenfalls kann das entstehende Knallgass die Röhre zertrümmern. Das Ausglühen der Kupferspähne hat den Zweck, die denselben fast stets anhängenden Fett- und Schmutztheile zu entfernen, deren Dämpfe und Zersetzungsproducte sonst dem zu gewinnenden Stickstoff beigemengt bleiben und ihn als einen weissen Dampf erscheinen lassen.

Die so vorbereiteten und mit metallischer Oberfläche versehenen Kupferspähne werden nun zur Ausführung des Versuchs selbst entweder

in der nämlichen, sicherer aber in einer neuen Verbrennungsröhre, in welcher sie eine 30 bis 40 cm lange Strecke ausfüllen, im Lampenofen [1]) allmälig zum Glühen erhitzt; dann leitet man einen recht langsamen getrockneten Luftstrom darüber. Dies geschieht mit Hülfe eines mit Luft gefüllten Gasometers Fig. 79, dessen Ausströmungsröhre *c* kein Wasser enthalten darf, wie dies gewöhnlich der Fall ist. Man überzeuge sich hiervon durch Ausströmenlassen der Luft aus dieser Röhre, ehe man sie durch einen Kautschukschlauch mit der U-Röhre *T* verbindet, welche mit Stückchen von Aetzkali gefüllt ist. Die nach dem Passiren dieser Röhre von Kohlensäure befreite Luft tritt in die Röhre *T'*, welche mit Stücken von geschmolzenem Chlorcalcium oder von mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtetem Bimsstein beschickt ist. Die bei *e* in die Verbrennungsröhre gelangende, nun von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Luft wird von dem glühenden Kupfer ihres Sauerstoffs beraubt, und wenn der Luftstrom nicht zu rasch und der mit Kupfer gefüllte Theil der Röhre

Fig. 79.



nicht zu kurz ist, so besteht das bei *f* austretende und nach gewöhnlicher Weise über Wasser aufzusammelnde Gas aus sehr reinem Stickstoff.

In Vorlesungen kommt es auf die Reinheit des Gases nicht an, man kann deshalb beide U-Röhren weglassen, füge aber eine mit Baumwolle gefüllte Röhre oder eine leere Waschflasche ein, damit ja kein Wasser aus dem Gasometer in die glühende Röhre spritzen kann. Trotzdem empfiehlt es sich, die U-Röhren zu benutzen, damit der Versuch zugleich ein genaues Bild der wirklichen Reindarstellung des Gases bietet.

3. Gewinnung des Stickstoffs aus Ammoniak. Aus Braunstein und concentrirter Salzsäure wird Chlorgas [2]) in einem Kolben entwickelt und dasselbe in concentrirte Ammoniakflüssigkeit geleitet, welche sich in einer dreihalsigen Flasche befindet. Da die in Masse auftretenden Nebel sich verdichten und die Gasleitungsröhre verstopfen können,

[1]) Oder in Ermangelung eines solchen im Verbrennungsofen. — [2]) Siehe Dieses.

so lässt man durch eine etwas weite Glasröhre den frei gewordenen Stickstoff in die pneumatische Wanne treten. Wenn der Versuch so lange fortgesetzt wird, dass kein freies Ammoniak mehr in Lösung ist, so bildet sich sofort der höchst gefährliche Chlorstickstoff und aus diesem Grunde ist streng darauf zu sehen, dass ein genügender Ueberschuss von concentrirter Ammoniakflüssigkeit angewendet wird, etwa $^1/_2$ l, und dass man nur so lange Chlor einleitet, als nöthig ist, um einige Cylinder von $^1/_2$ bis 1 l Inhalt mit dem entwickelten Stickstoff zu füllen.

Eine Sicherheitsröhre am Chlorapparat ist unbedingt erforderlich und darf, wenn sie die gebogene Form wie bei Fig. 80 besitzt, nicht mit Quecksilber, sondern nur mit Wasser oder Salzsäure gefüllt sein. Eine gerade, bis in die den Kolben füllende Säure herabreichende Trich-

Fig. 80.



terröhre versieht denselben Zweck in einfacher Weise. Ohne Sicherheitsröhre ist die Gefahr sehr gross, dass bei einem Nachlassen des Chlorstroms, durch Flackern der Flamme z. B., die Ammoniakflüssigkeit in die heisse Salzsäure des Kolbens zurücksteigt und äusserst heftige Explosion veranlasst.

Das Eintreten der Blasen des Chlorgases in die Ammoniakflüssigkeit ist mit Feuererscheinung begleitet, die auch bei Tageslicht meist deutlich zu beobachten ist. Anfangs findet die Entwickelung des Stickgases nur langsam statt, steigert sich aber allmälig so, dass der Inhalt der dreihalsigen Flasche zum heftigen Aufschäumen gelangt und selbst nach Entfernung des Chlorapparates noch einige Zeit hindurch Stickstoff entwickelt, so lange sich noch freies Chlor in der Flüssigkeit befindet (?) [1]). Die anfänglich in die pneumatische Wanne austretenden Gasblasen enthalten

[1]) Sollte nicht zunächst unterchlorigsaures Ammonium gebildet werden, welches sich dann unter Stickstoffentwickelung weiter zersetzt?

die Luft des Apparates und werden noch nicht aufgefangen; erst später ist das entwickelte Stickgas als rein zu betrachten.

4. Gewinnung des Stickstoffs durch Kochen einer Lösung von salpetrigsaurem Ammonium resp. von salpetrigsaurem Kalium mit Chlorammonium siehe bei Ammoniumnitrit.

§. 2.

Die Haupteigenschaft des Stickstoffgases ist seine geringe Reactionsfähigkeit; die Verschiedenheit desselben vom Sauerstoff und Wasserstoff lässt sich einfach durch eine brennende Kerze veranschaulichen, welche in einen mit Stickgas gefüllten Cylinder eingetaucht, sofort erlöscht. In einem Eisenlöffelchen brennender Phosphor erlöscht beim Einführen in die Stickstoffatmosphäre gleichfalls, entzündet sich aber beim Herausheben in die atmosphärische Luft wiederum von selbst, wenn er noch hinlänglich hohe Temperatur besitzt.

§. 3.

Atmosphärische Luft.

1. Analyse derselben.

Das von A. W. Hofmann angegebene sehr bequeme Vorlesungseudiometer Fig. 81 besteht aus einer etwa 60 cm langen und 1·5 cm weiten U-förmig gebogenen Röhre, welche nahe am Bug ein mit Hahn verschliessbares Ansatzröhrchen trägt. Der eine in $^1/_5$ cbcm eingetheilte Schenkel, in welchen Platindräthe eingeschmolzen sind, ist gleichfalls mit Glashahn (auf Fig. 82 a. f. S. besonders dargestellt) versehen, dessen Zapfen jedoch auch der Länge nach durchbohrt ist; der hierdurch gebildete Kanal tritt seitlich aus und erlaubt somit (je nach der Hahnstellung) das durch denselben eintretende Gas in die U-Röhre oder nach oben in die Luft austreten zu lassen.

Fig. 81.



Zunächst füllt man die U-Röhre mit Hülfe einer langen Trichterröhre so weit mit Quecksilber, dass die im graduirten Schenkel enthaltene Luft (bei gleichem Quecksilberniveau [1]) 20 cbcm beträgt, wobei etwa zu viel

[1] Ein am Stativ verschiebbarer, horizontaler Metallstab erleichtert die Beobachtung.

eingegossenes Quecksilber durch die untere Ansatzröhre vorsichtig abgelassen wird. Dann ist der obere Glashahn so zu stellen, dass das abgemessene Luftvolum abgeschlossen ist und der Längskanal nach oben mündet (wie die Durchschnittszeichnung darstellt).

Aus einem constanten Wasserstoffentwickelungsapparat [1]) austretendes Gas wird nun durch einen über den Zapfen des Glashahns geschobenen Kautschukschlauch in den Längskanal eingeführt. Man läst das Wasserstoffgas so lange nach oben in die Luft austreten, bis man vollständig sicher sein kann, dass sämmtliche Luft aus der Röhrenleitung ausgetrieben ist. Ergiebt später das Versuchsresultat zu wenig Sauerstoff, so ist die erwähnte Maassregel nicht genügend beachtet worden. Nun wird bei fortwährendem Ausströmen des Wasserstoffs der Glashahn so gedreht, dass der Längskanal nach unten mündet und daher mit dem Innern der U-Röhre communicirt. Sofort sinkt das Quecksilber im graduirten Schenkel um soviel als dem Druck im constanten Gasentwickelungsapparat entspricht. Doch tritt Wasserstoffgas erst dann in grösserer Menge ein, wenn man durch Oeffnen des unteren Ansatzrohres Quecksilber abfliessen lässt; dies hat bald zu geschehen, damit keine abgemessene Luft herausdiffundirt. Man lasse so viel Quecksilber ab, dass das im graduirten Schenkel enthaltene Gasvolum etwa 40 cbcm beträgt, verschliesse dann die obere Spitze des graduirten Schenkels fest mit dem Zeigefinger der linken Hand [2]) und drehe den Glashahn so herum, dass das Wasserstoffgas nun wieder nach oben austritt. Dann wird der Gasentwickelungsapparat entfernt, das Quecksilberniveau in beiden Röhrenschenkeln gleich hoch gestellt und das eingeschlossene Gasvolumen genau abgelesen; es betrage z. B. 35·8 cbcm.

Fig. 82.



Um den Stoss bei der Explosion zu mässigen, verschliesse man den offenen Röhrenschenkel durch einen weichen Kork (Ablassen des Quecksilbers ist bei diesem Versuch nicht nöthig, da die rückständigen Gase, Stickstoff und Wasserstoff, dem Stoss entgegenwirken); dann lässt man den Inductionsfunken zwischen den eingeschmolzenen Eudiometerdräthen überspringen. Nach Wegnahme des aufgesetzten Korks ist so viel Quecksilber einzugiessen, dass das Niveau in beiden Schenkeln gleich hoch steht, erst dann kann das wieder erkaltete, rückständige Gasvolum abgelesen werden; es betrage 23·6 cbcm. Der dritte Theil der eingetretenen

[1]) Nicht aus einem Gasometer, da das hieraus entnommene Gas stets mehr oder weniger lufthaltig ist. — [2]) Unterlässt man dies, so wird leicht während der Drehung des Hahns etwas des abgemessenen Gasvolums herausgetrieben, weil im offenen Schenkel das Quecksilber höher steht und die gerade Hahnbohrung während der Drehung einen Moment die Communication nach Aussen herstellt.

Volumverminderung giebt die Menge des vorhanden gewesenen Sauerstoffs an, da 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, also 3 Vol. Gas zu Wasser vereinigt und condensirt werden. In obigem Beispiel (wirkliches Versuchsresultat) beträgt die Volumverminderung 35·8 — 23·6 = 12·2 cbcm; der dritte Theil hiervon, 4·06, ist der Sauerstoff, welcher in 20 cbcm Luft enthalten war. Aus der Proportion 20 : 4·06 = 100 : x berechnet sich x = 20·3 Proc. Sauerstoff in der atmosphärischen Luft. Genaue Analysen haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Luft folgende ist: 78·492 Vol.-Proc. Stickstoff, 20·627 Sauerstoff, 0·840 Wassergas und 0·041 Kohlensäure.

2. Luftanalyse auf einfachere Weise.

Eine etwa 2 cm weite und 80 cm lange Glasröhre, welche einerseits zugeschmolzen und etwa 10 cm hoch mit Wasser gefüllt ist, wird mit ihrem offenen Ende in einen mit gefärbtem Wasser gefüllten, weiten Kropfcylinder getaucht, Fig. 83. Um das eingeschlossene Gasvolum zu markiren, schiebt man die Röhre so tief herab, dass das Wasser aussen und innen gleich hoch steht und bezeichnet dieses Volum durch einen über die Röhre gestreiften Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt). Eine Phosphorstange, welche bequem in die Röhre geschoben werden kann, wird mit einem dünnen, sehr biegsamen Drath umwunden und unter Wasser bereit gehalten. So weit ist der Versuch vor der Vorlesung zu präpariren.

Fig. 83.



Zur Ausführung der Analyse wird die am langen Drath befestigte Phosphorstange in das Wasser des Kropfcylinders eingetaucht und nun in den oberen Theil der Röhre eingeschoben, jedoch ohne deren Oeffnung über den Wasserspiegel zu erheben. Diese Manipulation ist mit Vorsicht auszuführen, damit die eingeschlossene Luftmenge nicht geändert wird.

So vorgerichtet bleibt der Apparat bis zum anderen Tag sich selbst überlassen, damit die Absorption des Sauerstoffs durch den Phosphor (um welchen sich sehr bald dichte Nebel bilden) vollständig geschehen kann.

In der folgenden Vorlesung zieht man vorsichtig den Phosphor mittelst des Drathes wieder aus der Röhre, ohne deren Oeffnung über den Wasserspiegel zu bringen und senkt die Röhre so tief herab, dass das Niveau aussen und innen gleich hoch steht. Das so abgeschlossene Luftvolum wird durch einen zweiten Kautschukring bezeichnet, worauf man mittelst des Maassstabs die Länge des ursprünglichen Luft- und des zuletzt beobachteten Stickstoffvolums ausmisst. Die Volumverminderung wird etwa $^1/_5$ betragen, die Versuche stimmen auf 0·5 bis 1 cm Länge.

Wünscht man etwas genauere Resultate, so muss Temperatur und Barometerstand mit in Rechnung gezogen werden, mindestens für den Fall, dass sie an den beiden Beobachtungszeiten wesentlich differiren sollten.

§. 4.

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5.

1. Die Darstellung dieses interessanten Körpers ist auch nach der von Berthelot[1]) modificirten Weber'schen Methode für einen Vorlesungsversuch zu schwierig und zeitraubend. Um jedoch das Präparat vorzeigen zu können, bereite man dasselbe einige Stunden vor der Vorlesung. Die von Berthelot angegebene Verfahrungsweise ist folgende: Reines Salpetersäurehydrat wird in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz mit etwas mehr als dem gleichen Gewicht pulverförmigen Phosphorsäureanhydrids gemengt, jedoch die Vorsicht gebraucht, dass die Temperatur nirgends über 0° steigt. Die geléeartige Masse wird nun rasch in eine grosse, mit Glasstopfen versehene Retorte gebracht und behutsam und sehr langsam in die mit Eis umgebene Vorlage destillirt. Sollte der Inhalt der Retorte überzusteigen drohen, so kühle man sie durch aufgegossenes Wasser vorsichtig ab. In der Vorlage condensirt sich das Salpetersäureanhydrid in prächtigen Krystallen. Berthelot erhielt aus 150 g Salpetersäurehydrat auf diese Weise 80 g krystallisirtes Anhydrid. Das Salpetersäureanhydrid lässt sich seiner leichten Zersetzbarkeit wegen nicht lange aufbewahren. In Glasröhren eingeschmolzen, zertrümmert es dieselben nach einiger Zeit in Folge seiner Zersetzung.

2. Eigenschaften. Werden Salpetersäureanhydridkrystalle in einem Reagenzrohr erwärmt, so schmelzen sie und schon bei 50° beginnt die Flüssigkeit unter Entwickelung rother Dämpfe zu sieden.

Mit Wasser zusammengebracht löst sich das Anhydrid ohne Gasentwickelung, aber unter starker Temperaturerhöhung zu Salpetersäurehydrat.

---

[1]) Bull. soc. chim. 21, 53.

§. 5.

Salpetersäurehydrat, NO_3H.

1. Bildung von Salpetersäure resp. salpetrigen Dämpfen durch directe Vereinigung der Elemente.

a. Electrische Funken, welche durch trockne Luft hindurchschlagen, bewirken die Bildung braungelber Dämpfe, die in Berührung mit Wasser Letzterem einen Gehalt an Salpetersäure ertheilen. Eine trockene, einerseits zugeschmolzene Röhre von 1·5 bis 2 cm Weite und ungefähr 30 cm Länge (etwa ein gewöhnliches Eudiometer), ist mit zwei sich gegenüberstehenden, eingeschmolzenen Platindräthen versehen, Fig. 84. Die Oesen derselben verbindet man mit den Poldräthen eines Inductionsapparats und lässt fortwährend Funken überspringen. Ein Streifen weisses Papier wird hinter der Röhre befestigt, damit die entstehenden braungelben Dämpfe deutlich zu beobachten sind. Nach zwei Minuten besitzt die Farbe schon ziemliche Intensität.

Hierauf unterbricht man den Strom und spritzt etwas Wasser in die Röhre, deren Wände damit zu bespülen sind. Das Wasser reagirt nun stark sauer, wie leicht mit Hülfe blauen Lackmuspapiers zu beweisen ist.

Fig. 84.



War die Röhre bereits innen mit Wasser benetzt, als die Funken übersprangen, so sind die gelben Dämpfe nicht zu beobachten, dagegen zeigt eingespritztes Wasser schon nach wenigen Secunden saure Reaction.

b. Bei Verbrennungsprocessen in der Luft bildet sich vielfach Salpetersäure, Salpetrigsäure-Anhydrid, sowie salpetersaures und salpetrigsaures Ammonium.

Das Auftreten salpetriger Verbindungen wird durch hohe Verbrennungstemperatur unterstützt. Das Wasser, welches im Apparat (Fig. 50, S. 81) durch halbstündiges Brennen der Wasserstoffflamme erhalten wurde, reagirt sauer, kürzer aber lässt sich der Versuch in folgender Weise anstellen.

Wasserstoffgas wird in eine vertical abwärts führende, unten aber aufgebogene Glasröhre geleitet, auf die zum Schutze des Glases an der unteren Mündung ein kleines, aus Platinblech zusammengerolltes Röhrchen gesteckt ist. Das hier austretende Gas wird entzündet und die Vorrichtung in einen völlig mit Sauerstoff gefüllten, 2 l fassenden Kolben eingesenkt. Sehr bald dringt von oben her Luft durch den Kolbenhals ein und es zeigt sich meist eine gelbliche Färbung, welche durch Salpetrigsäure-Anhydrid verursacht ist. Nach dem Erlöschen der Wasserstoffflamme in Folge mangelnden Sauerstoffs entfernt man die Zuleitungsröhre und giesst die im Kolben gebildeten Wassertropfen, nachdem sich der stark erhitzte obere Theil des Gefässes etwas abgekühlt hat, auf blaues

Lackmuspapier, welches hierdurch lebhaft geröthet wird (nebenbei gesagt, schmeckt das so gebildete Wasser auch deutlich sauer).

Spült man hierauf den Kolben mit wenig Wasser aus, so kann man einige Tropfen dieses Spülwassers zu sehr verdünntem Stärkekleister giessen, welchem vorher einige Tropfen Jodkaliumlösung, sowie nicht zu wenig verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde. Die Stärkelösung wird sofort tief blau gefärbt.

2. Darstellung von Salpetersäure aus Salpeter und Schwefelsäure.

In eine $^1/_2$ l fassende, tubulirte und mit Glasstopfen verschliessbare Retorte, Fig. 85, bringe man etwa 30 g gepulverten und getrockneten Salpeter. Hierzu wird so viel englische Schwefelsäure mit Hülfe eines

Fig. 85.



Glastrichters (in der Vorlesung) in die bereits mit Salpeter beschickte Retorte gegossen, dass dieselbe zu $^1/_3$ gefüllt ist und ihr Inhalt ganz dünnflüssig erscheint. Die Masse wird dann mit einem Glasstab vorsichtig durchgerührt, worauf man nach aufgesetztem Glasstopfen die auf einem Drathnetz ruhende Retorte langsam durch eine Gasflamme erhitzt. Die übergehenden Dämpfe verdichten sich in der durch Wasser gekühlten Vorlage. Schon nach kurzer Zeit hat sich genügende Menge des Destillats gebildet, welches nach Verdünnung mit etwas Wasser durch die Reactionen (siehe diese) als Salpetersäure zu charakterisiren ist. Um von den unangenehmen Säuredämpfen nicht belästigt zu werden, halte man eine zweite Vorlage bereit, die bei Wegnahme der ersteren sogleich an deren Stelle vorgeschoben wird.

Als zweckmässige Kühlvorrichtung kann ich das aus der Abbildung leicht verständliche Arrangement empfehlen.

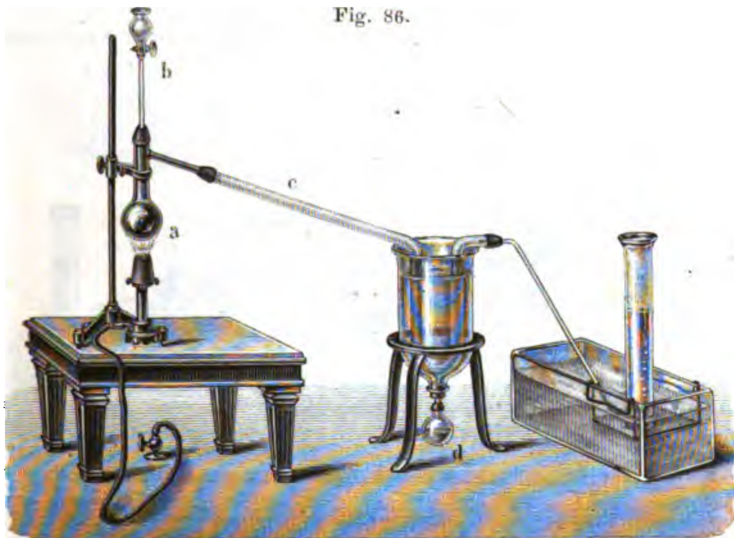
3. Eigenschaften und Zersetzungen der Salpetersäure.

a. Saure Reaction. Ein grosses Becherglas wird mit Wasser gefüllt und mit wenigen Tropfen starker Salpetersäure versetzt. Ein in die umgerührte Flüssigkeit getauchter Streifen blauen Lackmuspapiers wird intensiv roth gefärbt.

b. Zerlegung durch Hitze. Dampfförmige Salpetersäure zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure) und Sauerstoff.

α. Apparat Fig. 86 besteht aus einem mit Platinrohr versehenen Platinkölbchen *a*, welches zum Theil mit Bimssteinstücken gefüllt ist und

Fig. 86.



in dessen Hals eine Hahntrichterröhre *b* so tief mit Gyps eingekittet ist, dass das untere Ende der Trichterröhre bis in den Bauch des Kölbchens reicht. An die Gasleitungsröhre ist die U-Röhre *c* gleichfalls mit Gyps luftdicht gekittet und wird durch kaltes Wasser abgekühlt. Die hier condensirten Dämpfe sammeln sich in der Vorlage *d* an, während das nicht verdichtete Sauerstoffgas in der pneumatischen Wanne aufgefangen wird.

Zur Ausführung des Versuchs wird der Platinkolben durch einen kräftigen Dreibrenner zum Glühen erhitzt und dann durch den Hahntrichter tropfenweise concentrirte, reine, besonders chlorfreie [1]) Salpetersäure eingelassen. Die sofort auftretenden rothen Dämpfe verdichten sich theilweise im U-Rohr und sammeln sich im Kölbchen *d* als roth-

---

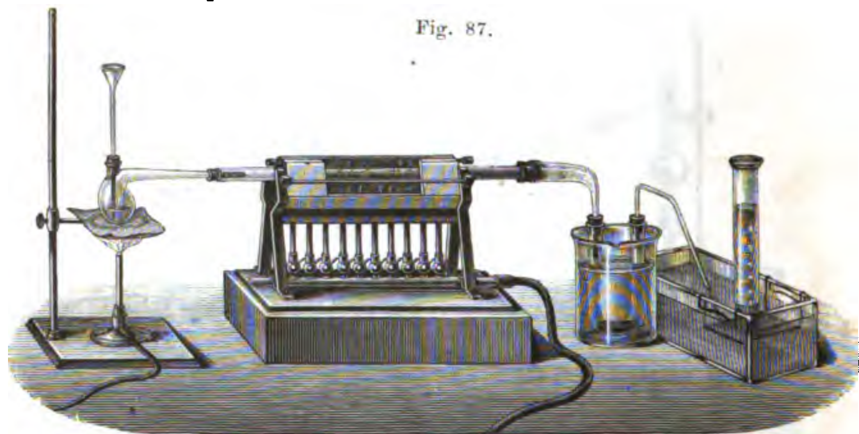
[1]) Chlorhaltige Salpetersäure würde das Platin sehr stark angreifen, event. archlöohern.

braune Flüssigkeit an, welche aus Stickstoffdioxyd und unzersetzter Salpetersäure besteht. Mitgerissene rothbraune Dämpfe werden vom Wasser der pneumatischen Wanne absorbirt, so dass nur farbloses Sauerstoffgas in den Cylinder gelangt und nachher durch einen glimmenden Holzspahn als solches charakterisirt werden kann.

β. In Ermangelung eines Platinkolbens empfehle ich den Versuch in folgender Weise anzustellen.

Eine kleine, etwas starke Salpetersäure enthaltende Retorte, in deren Tubulus ein Sicherheitsrohr mittelst Kautschukstopfen luftdicht eingefügt ist, reicht mit ihrem engen Hals tief in ein etwa 30 cm langes und 1·5 cm weites Porzellanrohr mit dünner Wandung [1]). Das Porzellanrohr liegt ohne Rinne im Lampenofen und ist jenseits durch einen guten Kork tief in

Fig. 87.



einen Vorstoss eingeführt, welcher die Dämpfe durch eine von aussen mit Wasser abgekühlte U-Röhre führt. Durch die Gasleitungsröhre gelangt das Sauerstoffgas in die pneumatische Wanne.

Zur Ausführung des Versuchs ist zunächst das Porzellanrohr zum Glühen zu bringen und dann die Salpetersäure in der Retorte zum schwachen Sieden zu erhitzen.

Die Kork- und Kautschukverbindungen leiden bei öfterem Gebrauch allerdings Noth und sind deshalb von Zeit zu Zeit durch neue zu ersetzen; aber immer halten sie mehrere Operationen aus.

c. Oxydirende Wirkungen.

α. Glühende Kohle verbrennt in rauchender Salpetersäure. Ein recht weites Reagenzröhrchen wird zu $^1/_3$ mit rother rauchender Salpetersäure gefüllt und durch ein Stativ etwas schräg in ein grosses Becherglas gehalten, Fig. 88. Ein langes Stäbchen sogenannter

[1]) Die Befestigung ist entweder mit Hülfe eines guten Korkstopfens zu bewirken, oder da die Röhrenöffnung etwas eng ist, durch einen übergezogenen starken Kautschukschlauch.

Sprengkohle, welches am einen Ende lebhaft glüht, taucht man nun mit Hülfe einer Zange vorsichtig in die im Reagenzrohr befindliche Säure. Unter Zischen und bedeutender Dampfentwickelung glüht die Kohle mit hellem Lichte fort, selbst unter der Flüssigkeit, wenn sich diese allmälig zum Sieden erhitzt hat. War die Säure zu schwach, so ist sie zuvor etwas zu erwärmen.

Fig. 88.



Man hüte sich mit der glühenden Kohle die Glaswand des Röhrchens zu berühren. Sollte dasselbe springen, so nimmt das untergestellte Gefäss die ausfliessende Säure auf.

Oxydirung des Schwefels, Antimons, Schwefelwasserstoffs Jodwasserstoffs etc. siehe bei den betreffenden Elementen resp. Verbindungen.

β. Rosshaare entzünden sich im Dampf der rauchenden Salpetersäure. In einem Reagenzröhrchen wird etwas rothe rauchende Salpetersäure zum Sieden erhitzt und pfropfähnlich zusammengeballte Rosshaare vermittelst eines langen Glasstabes in der Röhre abwärts geschoben. Sollte die Entzündung nicht sofort von selbst eintreten, so bespüle man den Theil der Reagenzröhre, in welchem der Haarpfropf liegt, einige Augenblicke mit der Gasflamme. Da das Röhrchen mitunter während der Glüherscheinung springt, so richte man seine Vorsichtsmaassregeln zum Schutz des Tisches und der Kleider darnach ein.

γ. Verpuffung von Terpentinöl. In einem kleinen Porzellanschälchen wird rothe rauchende Salpetersäure mit etwa dem gleichen Volumen englischer Schwefelsäure unter Umrühren gemischt und das Schälchen dann auf den Boden eines grossen Becherglases [1]) Fig. 89 (a. f. S.) gestellt, damit ein Wegspritzen der Säure während des Versuchs keine unangenehmen Folgen haben kann. Einige Tropfen rectificirtes Terpentinöl werden nun aus einem langstieligen Löffel in das Säure-

[1]) Oder besser in den Cylinder, welcher die Dampfabzugsöffnung im Experimentirtische überdeckt.

gemisch des Porzellanschälchens eingegossen, wobei jeder Tropfen des Terpentinöls unter Explosion und Feuererscheinung oxydirt wird. Die

Fig. 89.



sich entwickelnden lästigen Dämpfe nöthigen den erwähnten Versuch unter dem Dunstabzug, event. am Ende der Vorlesung auszuführen.

d. Nitrirung von Kohlenwasserstoffen. Zu rother rauchender Salpetersäure, welche sich in einem kleinen Kölbchen befindet, füge man unter Umschwenken tropfenweise Benzol hinzu. Starkes Aufwallen der Flüssigkeit ist durch langsamen Zusatz des Kohlenwasserstoffes sowie durch Abkühlen des Kölbchens in kaltem Wasser zu vermindern. Das Reactionsproduct ist in viel Wasser zu giessen, welches sich in einem Becherglase befindet, und nun darauf aufmerksam zu machen, dass eine ölartige Flüssigkeit von höherem specifischen Gewicht als das Wasser entstanden ist, während Benzol auf dem Wasser schwimmt. Um den Geruchsunterschied des Benzols und Nitrobenzols und speciell den für viele Nitroverbindungen so charakteristischen Bittermandelölgeruch dem Auditorium erkennbar zu machen, ist es zweckmässig, von den betreffenden Flüssigkeiten einige Tropfen auf Filtrirpapierblätter zu giessen und diese unter den Zuhörern circuliren zu lassen.

§. 6.

Salpetersaure Salze.

1. Bildung aus Säure und Metall.

a. **Kalium,** welches vom anhängenden Steinöl durch Abtrocknen mit Fliesspapier befreit ist, wird auf concentrirte Salpetersäure geworfen, welche sich in einem kleinen Porzellanschälchen befindet, das man zum Schutz gegen wegspritzende Säure etc. in ein grosses Becherglas gestellt hatte. Letzteres bedeckt man sofort nach Eintragen des Kaliums mit

einer Glasplatte. Das Metall entzündet sich und brennt mit sehr schön purpurrother Flamme.

b. **Natrium** entzündet sich gleichfalls und die glühende Kugel zerspringt schliesslich mit Knall.

c. **Kupfer** und Salpetersäure siehe bei Stickoxyd.

Der Versuch kann auch einfach in einem offenen Reagenzröhrchen ausgeführt werden, wenn man nur die entstehende blaue Lösung des Kupfernitrats zu zeigen beabsichtigt. Soll dagegen der Versuch ein genaues Bild der Zersetzungsgleichung $3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$ darbieten, so muss das Gefäss verkorkt sein und das entweichende Gas in der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Nur so erhält man farbloses Stickoxyd, während sich dasselbe in offenem Entwickelungsgefäss sofort zu braungelben Dämpfen oxydiren würde. Siehe übrigens auch Stickoxydentwickelung in einer Kohlensäureatmosphäre bei Stickoxyd.

2. Bildung aus Säure und Metalloxyd.

a. Schwarzes **Kupferoxyd** in einem Kölbchen mit mässig concentrirter Salpetersäure übergossen, löst sich ohne Gasentwickelung (Unterschied von der vorstehenden Bildungsweise der Nitrate) zu der blauen Lösung des salpetersauren Kupfers auf.

b. **Bleioxyd, Zinkoxyd** lösen sich gleichfalls leicht in Salpetersäure.

§. 7.

Reactionen der Salpetersäure und ihrer Salze.

Concentrirte Salpetersäure färbt viele organische, stickstoffhaltige Stoffe gelb. Eine weisse Feder zeigt diese Erscheinung sehr leicht; wenn die Säure rothe rauchende ist, so wird die Feder fast völlig aufgelöst.

Indigolösung wird durch Salpetersäure oder deren mit Schwefelsäure zersetzten Salze beim Erwärmen sofort entfärbt. Es entsteht eine hellgelbe Flüssigkeit.

Salpetersaure Salze, z. B. Salpeter, salpetersaures Blei etc. in trocknem Zustand auf glühende Holzkohle gestreut, verursachen lebhafte Verpuffung.

Reduction salpetersaurer Salze zu salpetrigsauren und Nachweis der Letzteren durch Jodkalium und Stärkekleister siehe bei Salpetriger Säure: Bildung salpetrigsaurer Salze.

Erkennung salpetersaurer Salze durch Eisenvitriol siehe bei Stickoxyd.

§. 8.

Versuche über Oxysalze und deren Bildung im Allgemeinen.

1. Sauerstoffsäuren. Salpetersäureanhydrid mit Wasser zusammengebracht bildet die eigentliche Salpetersäure.

Phosphorsäureanhydrid, durch Verbrennen von abgetrocknetem Phosphor unter einer Glasglocke auf einem Porzellanteller dargestellt (siehe bei Phosphorsäureanhydrid), vereinigt sich beim Daraufspritzen von Wasser unter Zischen und Wärmeentwickelung zu einer Lakmus- oder Kohlpapier röthenden Flüssigkeit: der Phosphorsäure.

2. Oxyde.

a. Eisendrath verbrennt im reinen Sauerstoff unter Funkensprühen zu Eisenoxyd (siehe bei Sauerstoff), Eisenfeilspähne schon beim Einstreuen in eine Lichtflamme.

b. Magnesiumdrath oder -band lässt sich entzünden und verbrennt in dem Sauerstoff der Luft zu weissem Magnesiumoxyd.

c. Zink in einem hessischen Tiegel über seine Schmelztemperatur erhitzt, verbrennt beim Wegziehen der das geschmolzene Metall bedeckenden Haut mit Hülfe eines eisernen Stabes unter intensiver Lichtentwickelung zu Zinkoxyd (lana philosophica), welches in Gestalt weisser Flocken die Luft erfüllt.

3. Hydroxyde.

a. Kalium auf Wasser geworfen entwickelt Wasserstoff, welcher sich entzündet und schliesslich auch das Kalium selbst zur Entflammung bringt. (Bezüglich der anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln siehe bei Kalium.) Das Wasser bläut hierauf ein durch Säure schwach geröthetes Lakmuspapier.

b. Natrium (siehe dieses) deplacirt unter ähnlichen Umständen gleichfalls einen Theil des Wasserstoffs im Wasser und die Flüssigkeit, welche alsdann Natriumhydroxyd enthält, bläut ebenfalls geröthetes Lakmuspapier.

Gelbes Curcumapapier wird durch die Lösungen des Kalium- und Natriumhydroxyds gebräunt; durch Kohl- oder Rothrübensaft violett gefärbte Papierstreifen nehmen dagegen in Berührung mit jenen Hydroxydlösungen grüne Farbe an.

c. Calciumoxyd (gebrannter Kalk) erhitzt sich beim Uebergiessen mit wenig Wasser so bedeutend, dass auf denselben gelegter Phosphor

oder gestreutes Schiesspulver hierdurch entzündet werden kann. (Siehe bei Kalk.) Der Aetzkalk nimmt eine grosse Menge Wasser in sich auf und zerfällt zu einem staubigen Pulver, zu Calciumhydroxyd, dem gelöschten Kalk.

Durch Aufgiessen von mehr Wasser entsteht ein Brei oder eine milchige Flüssigkeit, welche des in ihr gelösten Calciumhydroxyds halber auf geröthetes Lackmus-, gelbes Curcuma- und violettes Kohlpapier stark alkalische Reaction zeigt.

4. Neutralisation.

a. Verdünnte **Kalilauge**, welche sich in einem Becherglase befindet, versetzt man unter Umrühren mit verdünnter **Salpetersäure** und taucht von Zeit zu Zeit schmale Streifchen gerötheten Lakmuspapiers in die Flüssigkeit oder berührt jenes Papier mit dem benetzten Glasstab, bis keine Bläuung mehr eintritt und prüft dann mit blauem Lakmuspapier, ob dasselbe geröthet wird. Ist dies wirklich der Fall, so muss der Säureüberschuss durch vorsichtiges Zutröpfeln der Kalilauge wieder soweit ausgeglichen werden, dass die Flüssigkeit weder rothes noch blaues Lakmuspapier verändert. Die so erhaltene neutrale Lösung kann abgedampft und bis zur nächsten Vorlesung zum Krystallisiren gebracht werden.

b. Concentrirte, durch Absetzen geklärte **Kalilauge** wird in einem Reagenzröhrchen mit einigen Tropfen concentrirter **Salpetersäure** übergossen, wobei zu beobachten ist, dass etwa herausgeschleuderte Flüssigkeit keinen Schaden anrichten kann. Unter heftiger Erhitzung und lautem Geprassel findet die Reaction statt und das gebildete salpetersaure Kalium erstarrt von selbst oder beim Abkühlen des Röhrchens durch Eintauchen in kaltes Wasser sofort zu einem dicken Krystallbrei.

c. **Kalkmilch** löst sich auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure zu einer völlig klaren Flüssigkeit, indem leicht lösliches Calciumnitrat entsteht.

5. Saure Salze.

Wenn in mehrbasischen Säuren der Wasserstoff nur zum Theil durch Metall vertreten wird, so entstehen saure Salze, gewissermaassen Säuren von geringerer Basicität.

Normales schwefelsaures Kalium reagirt neutral, saures schwefelsaures Kalium röthet dagegen blaues Lakmuspapier, wie leicht ersichtlich, wenn etwas des festen Salzes in Wasser gelöst und die Lösung mit blauem Lakmuspapier geprüft wird.

6. Basische Salze.

Eine möglichst wenig angesäuerte, klare Lösung von salpetersaurem Wismuth wird mit viel Wasser verdünnt. Es scheidet sich basisches Salz als krystallinischer, weisser Niederschlag aus, während die Flüssigkeit freie Salpetersäure enthält.

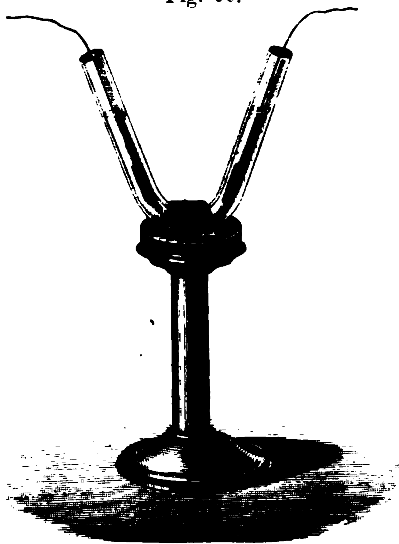
7. Oxydoppelsalze.

Eine kalte, concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kalium vermischt man in einem Glaskolben mit einer kalt concentrirten Lösung von schwefelsaurem Aluminium. Sofort oder beim Umschütteln scheidet sich Alaun als weisses Krystallpulver aus.

8. Electrolyse löslicher Oxysalze.

a. In eine U-förmig gebogene 1 bis 2 cm weite Glasröhre bringe man eine kalte concentrirte Salpeterlösung, welche durch etwas Rothrüben-, Georginen- oder Kohlsaft violett gefärbt ist. An Platindräthen befestigte Blechstreifen desselben Metalls werden in die beiden Röhrenschenkel eingeführt, wie es die Figur 90 zeigt und die oberen Drathenden mit den Polen einer nicht zu schwachen, galvanischen Batterie (vier Bunsen'sche Elemente) in Verbindung gesetzt. Sofort beginnt Gasentwickelung und bald färbt sich der Inhalt des einen Schenkels, dessen Platinblech mit dem Zinkpol der Batterie in Berührung ist, schön grün, während die Flüssigkeit des anderen Röhrenschenkels roth wird. Durch Vertauschung der Poldräthe findet bald Wiederherstellung der violetten Farbe statt, worauf nunmehr der vorher grün gefärbte Theil der Flüssigkeit jetzt roth erscheint und der früher rothe nun grüne Färbung zeigt. Die Farbenänderung lässt sich für sehr entfernt Sitzende deutlicher sichtbar machen, wenn man ein Blatt weisses Papier hinter die U-Röhre heftet.

Fig. 90.



Die Gasentwickelung in beiden Röhrenschenkeln darf der Aufmerksamkeit der Zuhörer nicht entgehen.

b. Hierauf bringe man in eine ähnliche U-Röhre eine verdünnte, mit Schwefelsäure etwas angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Kupfer und leite den galvanischen Strom wiederum durch die Flüssigkeit, jedoch ohne vorherigen Zusatz von Pflanzenfarbe. Sehr bald zeigt sich das mit dem Zinkpol der Batterie verbundene Platinblech, von welchem keine Gasblasen aufsteigen, mit rothem metallischem Kupfer über-

zogen. (Das Blech muss aus der blauen Flüssigkeit herausgehoben werden, damit die rothe Farbe sichtbar wird.)

Nach einiger Zeit wird die Kupferlösung immer heller und schliesslich farblos, wenn alles Metall aus ihr niedergeschlagen ist. Ein Streifchen geröthetes Lakmuspapier wird von der Flüssigkeit des Röhrenschenkels, dessen Platinblech mit dem Zinkpol in Berührung war, nicht gebläut, wie bei dem vorigen Versuch, blaues Lakmuspapier wird aber von der Flüssigkeit im anderen Schenkel energisch geröthet.

Haloidwasserstoffsäuren und Haloidsalze siehe bei Chlor.

Sulfosalze siehe bei Schwefel.

9. Versuche über Auflösung, Präcipitation und Krystallisation.

a. Mechanische Auflösung.

Die Salzlösungen besitzen grösseres specifisches Gewicht wie reines Wasser. Um dies zu demonstriren, überbinde man die untere Oeffnung eines beiderseits offenen, 5 bis 8 cm weiten Glascylinders [1]) mit weissem Flor (Tüll), lege auf den so hergestellten Siebboden in das Innere des Cylinders Krystalle von übermangansaurem Kalium und hänge die ganze Vorrichtung in ein weites, hohes, mit unbewegtem Wasser gefülltes Glasgefäss, so dass die Krystalle gerade von der Oberfläche des Wassers berührt werden. Sie lösen sich auf und die specifisch schwere Lösung sinkt in roth gefärbten und darum weithin sichtbaren Bändern auf den Boden des äusseren Gefässes herab. Erst nach einiger Zeit färbt sich allmälig auch das übrige Wasser in Folge der Diffusion der verschieden schweren Flüssigkeiten.

Fig. 91.



b. Plötzliche und allmälige Aenderung des Lösungsmittels. (Mechanische Präcipitation und Krystallisation.) Schwefelsaures Calcium löst sich ein wenig in Wasser, aber kaum in verdünntem Weingeist, folglich scheidet sich jene Verbindung aus der wässrigen Lösung aus, wenn Letztere mit Alkohol vermischt wird. Ebenso verhält sich eine concentrirte Lösung

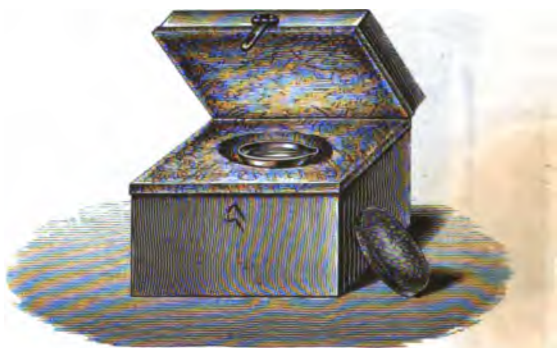
[1]) Ein Becherglas, dessen Boden abgesprengt ist, eignet sich vorzüglich zu diesem Versuch.

von dichromsaurem Kalium. Die Niederschläge entstehen plötzlich und sind darum feinkörnig, sandig oder krystallinisch.

Findet die Aenderung des Lösungsmittels langsam statt, so haben die Theilchen der anfangs gelöst gewesenen Verbindung Zeit zu krystallisiren, d. h. sich zu regelmässig geformten, mit bestimmten Flächen, Kanten und Winkeln ausgestatteten Körpern, sogenannten Krystallen, an einander zu lagern. Eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammonium, erhalten durch Versetzen einer concentrirten Kupfersulfatlösung mit soviel concentrirtem Salmiakgeist, dass der anfänglich entstandene bläuliche Niederschlag sich eben zu einer tief lasurblauen Flüssigkeit klar gelöst hat, wird in einem weiten Glascylinder vorsichtig mit etwa dem gleichen Volumen starken Alkohols überschichtet, so dass keine Vermischung der Flüssigkeiten eintritt. Dies lässt sich leicht dadurch erreichen, dass man den Alkohol durch eine unten nur eine feine Oeffnung besitzende Trichterröhre auf die Oberfläche der blauen Kupferlösung fliessen lässt. Nach einiger Zeit, längstens bis zum andern Tag, werden sich eine Menge blauer Krystallnadeln in dem Cylinder abgeschieden haben, weil bei der langsamen Diffusion der beiden Flüssigkeitsschichten Zeit und Gelegenheit zur Krystallbildung gegeben war.

c. Löslichkeitsmaximum und Krystallisation. Pulverisirtes dichromsaures Kalium wird in einem Kolben mit kaltem Wasser geschüttelt bis der Bodensatz sich nicht mehr zu vermindern scheint. Die somit kalt gesättigte Lösung erwärmt man sammt dem Bodensatz über dem Drathnetz unter öfterem Umschwenken, wobei sich das übrige Salz

Fig. 92.



auflösen wird. Wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, fügt man wiederum fein gepulvertes Kaliumbichromat zu und erhitzt schliesslich bis zum Kochen und bis die Lösung selbst in der Siedhitze kein Salz mehr aufzunehmen vermag. Ein eingetauchtes Thermometer zeigt, dass der Siedepunkt der Salzlösung einige Grade höher liegt, als der des Wassers.

Die kochend gesättigte Flüssigkeit, welche man vom Bodensatz ab in eine Porzellanschale oder (unter Umschwenken und allmäligem Eingiessen) in ein Becherglas gegossen hatte, scheidet beim langsamen Erkalten glänzende Krystalle aus. Durch Abkühlen des Gefässes mit kaltem Wasser lässt sich die Krystallisation beschleunigen aber auf Kosten der Krystallgrösse.

Grosse Krystalle. Um sehr schön ausgebildete, grosse Krystalle aus verhältnissmässig kleinen Flüssigkeitsmengen zu erhalten, kann ich folgendes, von Herrn Professor Stölzel in München angewandte Verfahren ganz besonders empfehlen. Die mit der siedenden concentrirten Salzlösung gefüllte Porzellanschale wird in einen dick mit langhaarigem Filz auswattirten Holzkasten Fig. 92, eine sogenannte Norwegische Küche, (öfter zum Weichkochen von Fleisch etc. empfohlen), gestellt und mit einem Filzdeckel zugedeckt.

Der innen gleichfalls wattirte Kastendeckel wird dann fest verschlossen und die Vorrichtung einige Tage der Ruhe überlassen. Da die schlechten Wärmeleiter, welche die Salzlösung umgeben, deren rasche Abkühlung verhindern, so haben die Salzmoleküle Zeit sich in schönster Weise zu Krystallen zu ordnen.

Concentration verdünnter Lösungen durch Eindampfen bis zur Bildung eines Salzhäutchens. Man verdampfe eine kalt gesättigte Lösung von Salpeter oder dichromsaurem Kalium etc. kochend in einem mehr weiten als hohen Becherglas oder in einer Glasschale, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Salzkruste gebildet hat und lässt dann erkalten, wobei soviel des Salzes auskrystallisirt, als in der kochenden Lösung mehr enthalten war, wie die kalte zu lösen vermag.

Krystallisation durch Einkochen. Gesättigte Kochsalzlösung wird in einer Glasschale kochend eingedampft, wobei man von Zeit zu Zeit mit Hülfe eines kleinen siebartig durchbohrten Löffelchens die ausgeschiedenen Krystalle herausschöpft.

Krystallisation durch Verdunstung. Ein wenig einer concentrirten Lösung von Schwefel oder Jod in Schwefelkohlenstoff oder von Jod in Aether verdunstet auf einem grossen flachen Uhrglas sehr rasch, geschwinder noch beim Daraufblasen oder Erwärmen auf einem Wasserbad (nicht über freiem Feuer wegen der grossen Entzündlichkeit der Lösungsmittel).

d. Uebersättigte Lösungen. Krystallisirtes schwefelsaures Natrium oder unterschwefligsaures Natrium wird in einem Kölbchen unter Umschwenken vollständig zum Schmelzen erhitzt, worauf man das Gefäss verkorkt und ruhig erkalten lässt. In der Vorlesung öffnet man den Kork und schüttelt heftig, bis die Krystallisation plötzlich eintritt. Dieselbe lässt sich auch durch Einwerfen eines Krystalls des betreffenden Salzes in die Flüssigkeit, oder durch Reiben der Gefässwände mit einem

Glasstab hervorrufen. Die entstehende Temperaturerhöhung lässt sich durch das Thermometer oder dadurch constatiren, dass man etwas Aether in das Kölbchen auf das erstarrte Salz giesst und den entweichenden Aetherdampf an der Gefässmündung entzündet.

e. Krystallwasser. Austritt des Krystallwassers durch Erhitzen. Fein gepulverter Kupfervitriol wird in einem Porzellanschälchen unter stetem Umrühren über directer Gasflamme erhitzt, bis er fast völlig weiss geworden ist. Da dieser Versuch kaum einige Minuten in Anspruch nimmt, so lässt er sich leicht während der Vorlesung ausführen, wobei man das Entweichen der Wasserdämpfe durch Ueberhalten einer trockenen Glasplatte, welche sich sofort mit Tröpfchen beschlägt, deutlich machen kann.

Aufnahme des Krystallwassers durch entwässertes Salz unter Wärmeentwickelung.

Das erhaltene entwässerte Kupfersulfat übergiesse man in einem kleinen Bechergläschen unter raschem Umrühren mit wenig Wasser, worauf sofort die blaue Farbe des Vitriols erscheint, und bedeutende Temperaturerhöhung eintritt. Diese lässt sich mittelst des eingesenkten Thermometers oder durch Eingiessen von Aether und Entzündung der Aetherdämpfe an der Mündung des Gefässes dokumentiren.

Man kann auch (vor der Vorlesung) einen Porzellantiegel mit etwa 60 bis 90 g gepulverten Kupfervitriols abwiegen, Letzteren durch Erhitzen über der Gaslampe unter Umrühren entwässern und Tiegel sammt Inhalt nochmals wiegen. Das erhaltene weisse Kupfersulfat ist nun in gut verschlossenem Glas aufzubewahren und bei der Ausführung des Versuchs in einem kleinen Bechergläschen mit soviel abgewogenem oder gemessenem Wasser auf einmal zu vermischen, als der Gewichtsverlust des Kupfervitriols betragen hatte. Die Temperatur des Gemisches steigt bis fast zum Siedepunkt des Wassers und man sieht die Masse unter Annahme einer schön hellblauen Farbe in lebhaftes Aufwallen gerathen.

f. Chemische Auflösung. Kreidepulver wird in einem Becherglas mit wenig Wasser übergossen, wobei keine Auflösung stattfindet; diese tritt sofort auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure unter Kohlensäureentwickelung ein. Ist völlige Lösung erfolgt, so verdampfe man einen kleinen Theil derselben in einem Porzellsanschälchen über der Gasflamme, was in einigen Minuten geschehen ist und zeige das Product, salpetersaures Calcium, vor.

g. Präcipitation durch chemische Zersetzung. Die oben erhaltene Lösung von salpetersaurem Calcium wird in einem Glasgefäss mit Sodalösung gefällt, wobei sich kohlensaures Calcium als weisses Pulver ausscheidet. Oder man fällt die Lösung von dichromsaurem Kalium durch salpetersaures Blei etc.

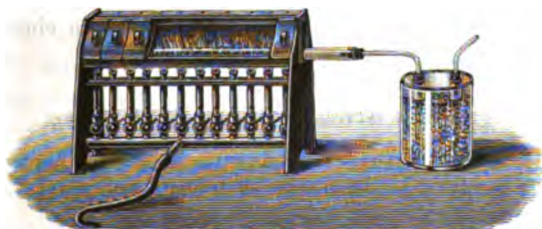
§. 9.

Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure), N_2O_4 und NO_2.

1. Darstellung.

Salpetersaures Blei ist zunächst durch starkes Erhitzen in einer Porzellanschale unter öfterem Umrühren völlig von Wasser zu befreien, wobei man die Temperatur so hoch hält, dass die Entwickelung brauner Dämpfe gerade beginnt. Das so getrocknete Salz wird mit etwa dem gleichen Volum in der Hitze getrockneten Quarzsandes gemischt und in eine 30 bis 40 cm lange und 2 cm weite, einerseits zugeschmolzene Verbrennungsröhre gebracht, welche durch Kork und Glasröhre mit einer als Vorlage dienenden U-Röhre in Verbindung gesetzt wird (Fig. 93). Im Innern der Verbrennungsröhre ist nun durch Aufklopfen derselben ihrer ganzen Länge nach ein recht weiter Kanal für die entweichenden Gase herzustellen und die Röhre horizontal in den Lampenofen zu legen.

Fig. 93.



In der Vorlesung oder besser schon etwas früher beginnt man die Röhre langsam von vorn her zu erhitzen und lässt die sich entwickelnden Dämpfe in die durch Schnee und Kochsalz (besser durch krystallisirtes Chlorcalcium und Schnee oder gestossenes Eis) auf — 20° abgekühlte Vorlage treten. In derselben verdichtet sich anfangs eine grüne Flüssigkeit, während aus der freien Oeffnung der U-Röhre ein langsamer Strom Sauerstoff entweicht, in welchem sich ein glimmendes Hölzchen entflammt. Wenn man nach einiger Zeit die Vorlage wechselt, so erhält man dann Stickstoffdioxyd als eine farblose Flüssigkeit, die, wenn die Temperatur niedrig genug ist, zu Krystallen erstarrt.

Unterlässt man das Wechseln der Vorlage oder liefert die Kältemischung keine gehörige Temperaturerniedrigung, so ist nicht auf die Bildung der Krystalle zu rechnen.

Statt in einer Verbrennungsröhre kann man das salpetersaure Blei auch in einer Retorte oder einem konischen Kölbchen (siehe bei Sauer-

stoff) erhitzen, Fig. 94, doch muss besonders beim Anwärmen sehr langsam verfahren werden, um das Springen des Gefässes zu vermeiden.

Fig. 94.



Man kann dann den Sandzusatz weglassen, darf aber die Retorte etc. nur etwa zu $^1/_3$ mit Bleinitrat anfüllen, weil dasselbe zu einer sich aufblähenden Masse schmilzt.

2. Versuche mit Stickstoffdioxyd.

a. Flüssiges Stickstoffdioxyd und Wasser. Siehe auch den analogen Versuch mit rother rauchender Salpetersäure (einer Lösung von NO_2 in concentrirter Salpetersäure).

Flüssiges Stickstoffdioxyd wird in einem Reagenzröhrchen mit wenig eiskaltem Wasser (aus der Spritzflasche) versetzt, wobei sich eine erst blaue (nur bei guter Abkühlung), dann grüne und schliesslich gelbe Flüssigkeit bildet, während sich Stickoxyd von selbst oder beim Erwärmen entwickelt. Hat die erste, ohne Erwärmen hervorgerufene Gasentbindung nachgelassen, so tritt sie stürmisch von Neuem ein, wenn ein Stückchen Holzkohle oder ein Metalldrath in die Flüssigkeit getaucht wird. Letztere enthält Salpetersäure, welche sich durch die Reaction mit Indigo etc. charakterisiren lässt.

b. Stickstoffdioxyd und Kalium. Gasförmiges Stickstoffdioxyd, — am besten in der Art aus dem flüssigen Stickstoffdioxyd (resp. Tetroxyd N_2O_4), welches sich in einer mit Hähnen versehenen Condensationsröhre befindet, zu erhalten, wie dies bei Schwefligsäure-Anhydrid empfohlen ist (das aus Bleinitrat direct entwickelte Gas enthält Sauerstoff) — wird durch eine Glasröhre bis auf den Boden eines engen Cylinders geleitet. Die Farbe des Gases lässt leicht beobachten, wie es von unten herauf das Gefäss allmälig erfüllt.

In den mit Stickstoffdioxyd gefüllten Cylinder wird ein langstieliges Eisenlöffelchen getaucht (s. bei Fig. 25), in welchem ein erbsengrosses wohl abgetrocknetes Kaliumstückchen über der Gasflamme erwärmt worden war. Das Kalium entzündet sich im Stickstoffdioxydgas und verbrennt mit Lebhaftigkeit.

c. Stickstoffdioxydgas und Wasser. Stickstoffdioxydgas wird in einen engen und kleinen Cylinder geleitet, welcher mit Wasser gefüllt und in einer kleinen Glasschale als pneumatischer Wanne umgekehrt worden ist. Ein grosser Theil des eintretenden Gases wird verschluckt und es sammelt sich eine farblose Luftart, Stickoxyd, daran kenntlich, dass sich in dem nur halb gefüllten Cylinder beim Herausheben braunrothe Dämpfe bilden. Das Wasser der Schale enthält Salpetersäure und röthet daher blaues Lakmuspapier.

Weil das Gas mit grosser Energie vom Wasser absorbirt wird, so muss man, besonders wenn jenes aus erhitztem salpetersaurem Blei bereitet wird, verhüten, dass beim Nachlassen der Gasentwickelung Wasser bis in die glühende Retorte etc. zurücksteigt und daher die in das Wasser tauchende Röhre, sobald sich ein Zurücksteigen bemerklich macht, vom Apparat wegnehmen. Anderenfalls kann eine gefährliche Explosion der Retorte oder Verbrennungsröhre eintreten. Am sichersten ist es, eine leere Flasche einzuschalten, in welcher sich etwa zurücksteigendes Wasser ansammeln kann. Die Röhre, durch welche das Gas in eine solche Sicherheitsflasche eintritt, darf selbstverständlich in Letztere nicht tief hineinragen.

d. Stickstoffdioxyd zerlegt durch glühende Kohle. Eine am Ende glühend gemachte Stange aus sogenannter Sprengkohle wird in flüssiges Stickstoffdioxyd getaucht, welches sich in einem Reagenzröhrchen befindet. Die Kohle brennt mit lebhaftem Glanze in den entwickelten rothen Dämpfen weiter. (Siehe Versuch c., α. Seite 128 und Fig. 88).

Bildung von Stickstoffdioxyd aus Salpetersäure und Schwefligsäureanhydrid. Siehe unter Schwefelsäurebildung.

§. 10.

Salpetrigsäureanhydrid[1]), N_2O_3.

1. Die Darstellung dieser Verbindung im flüssigen Zustand erfordert etwas mehr Zeit, als in der Vorlesung darauf zu verwenden sein wird; man kann indess die Operation vorher beginnen und wird in ¼ Stunde schon eine ziemliche Menge der tiefblauen Flüssigkeit erhalten haben.

[1]) Nach neueren Untersuchungen von Günsberg (Wien. Acad. Ber. 1874, Bd. 68, II. S. 498) soll die blaue, seither Salpetrigsäureanhydrid genannte Flüssigkeit eine Verbindung von Stickoxyd mit Stickstoffdioxyd sein.

Man erwärmt gepulverte arsenige Säure in einer geräumigen Retorte mit concentrirter Salpetersäure und leitet die entstehenden Dämpfe durch zwei U-förmige Röhren, von welchen die erste durch Wasser von + 8°, die zweite aber mit einer Kältemischung aus Schnee oder gestossenem Eis und Kochsalz umgeben ist.

In der letzten U-Röhre condensirt sich eine blaue Flüssigkeit, Salpetrigsäureanhydrid. Ist das Product noch etwas grünlich gefärbt, so enthält es Stickstoffdioxyd, welches durch Zufügen einiger Tropfen Eiswasser zu der abgekühlten blaugrünen Flüssigkeit, bis diese rein blau erscheint, zersetzt wird.

Um das blaue Anhydrid aufzubewahren, wird es in eine starke, unten zugeschmolzene und oben trichterartig ausgezogene Glasröhre gebracht, worauf man den Trichter abschmilzt. (Ueber die betreffenden Manipulationen siehe bei Schwefligsäureanhydrid.)

2. Bildung salpetriger Dämpfe beim Durchschlagen electrischer Funken durch trockne Luft siehe Seite 125. 1. a.

Bildung salpetriger Säure bei Verbrennungsprocessen in der Luft siehe Seite 125. 1. b.

§. 11.

Salpetrigsaure Salze, Nitrite.

1. Bildung derselben durch Reduction der Nitrate mittelst nascentem Wasserstoff.

a. Eine Lösung von salpetersaurem Kalium wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und dann mit einem Kadmiumstäbchen umgerührt, oder etwas Zinkstaub eingestreut. Sofort entsteht salpetrigsaures Salz, dessen Anwesenheit durch die für Nitrite charakteristische Blaufärbung einer Jodkalium enthaltenden Stärkelösung bewiesen wird. Auch kann man die Salpeterlösung zuerst mit etwas verdünnter Schwefelsäure und jodkaliumhaltiger Kleisterlösung versetzen und zeigen, dass beim Eintauchen des Kadmiumstabes um denselben herum sofort blaue Jodstärke entsteht.

b. Die Reduction der Salpeterlösung kann ebensogut durch ein Natriumstückchen bewirkt werden, welches man auf die in einem (mit Glasplatte zu bedeckendem) Becherglas befindliche concentrirte Flüssigkeit wirft. Man versetzt dann mit verdünnter Schwefelsäure und fügt etwas jodkaliumhaltige Stärkekleisterlösung zu, welche sofort gebläut wird.

c. **Bildung von Nitriten durch Glühen salpetersaurer Alkalimetalle.** Salpeter entlässt, über seine Schmelztemperatur erhitzt, Sauerstoffgas und es bleibt salpetrigsaures Kalium im Rückstand.

Reiner, chlorfreier Salpeter wird auf einem Platinblech oder in einem Schälchen oder Tiegel aus diesem Metall einige Augenblicke über der Bunsen'schen Gas- resp. Gebläselampe zum starken Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in Wasser aufgelöst. Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und jodkaliumhaltiger Stärkekleisterlösung verursacht sofort die Bildung blauer Jodstärke.

2. **Reactionen der salpetrigsauren Salze**[1].

a. Die festen Salze entwickeln beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure braunrothe Dämpfe, in Folge des Zusammentreffens von dem durch Zersetzung der salpetrigen Säure gebildeten Stickoxyd mit dem Sauerstoff der Luft.

b. Mit Schwefelsäure versetzte Lösungen der Nitrite entfärben Indigotinktur bei gelindem Erwärmen.

c. Stärkekleister, mit viel Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt, wird auf Zusatz einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der salpetrigsauren Salze intensiv gebläut. (Unterschied von salpetersauren Salzen.)

d. Uebermangansaures Kalium wird durch Nitrite reducirt.

Die verdünnte Lösung des Kaliumpermanganats versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und fügt die Lösung von salpetrigsaurem Kalium zu bis zur Entfärbung. Salpetersaures Kalium zeigt diese Reaction nicht.

§. 12.

Stickoxyd, NO.

1. **Darstellung.**

a. **Aus Kupfer und Salpetersäure.** Kupferdrehspähne oder Blechabfälle, wie solche aus Kupferschmieden stets zu erhalten sind, werden in einem nicht zu kleinen (1 bis 1·5 l haltenden) Gasentwickelungskolben (Fig. 95 a. f. S.) mit Salpetersäure von 1·20 specif. Gew. und hierauf langsam mit soviel concentrirter roher Salpetersäure versetzt, dass eine lebhafte Gasentwickelung eintritt. Wird dieselbe zu stürmisch und droht die Flüssigkeit überzusteigen, so giesse man etwas kaltes Wasser durch die Trichterröhre ein. Das aus der Röhre *c* austretende Gas fängt man in weiten Glascylindern und weithalsigen Kochflaschen in der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne auf, wenn die atmosphärische Luft aus dem Ent-

[1]) Mit salpetrigsaurem Kalium auszuführen.

wickelungsgefäss ausgetrieben ist. Lässt die Gasentbindung nach, so ist von Neuem concentrirte Salpetersäure einzugiessen.

Fig. 95.



Zwei Glascylinder fülle man nur zur Hälfte mit Stickoxydgas und lasse sie umgekehrt in der Wanne stehen. Sie dienen zur Ausführung des Versuchs Seite 145, 2. a.

b. Aus Eisenvitriol und Salpetersäure. Da die vorstehend angegebene Darstellungsmethode des Stickoxyds die bequemste ist, so würden die übrigen hier anzuführenden Gewinnungsweisen jenes Gases nicht zur Aufsammlung grösserer Mengen desselben zu benutzen sein, sondern nur zur Constatirung interessanter Zersetzungsprocesse dienen. Daher genügt es, kleinere Entwickelungsgefässe zu verwenden.

In einem mit Trichter- und Gasleitungsrohr versehenen Entwickelungkölbchen übergiesse man grob zerstossenen Eisenvitriol mit concentrirter Salpetersäure. Schon in der Kälte beginnt eine lebhafte Gasentwickelung, welche durch gelindes Erwärmen der schwarzbraunen Flüssigkeit noch befördert werden kann. Das entweichende Stickoxydgas fange man in Glascylindern in der pneumatischen Wanne auf und identificire es durch Verbrennung einer starkglühenden Kohle, oder einer an Drath befestigten brennenden Wachskerze in dem Gas und durch das Auftreten rothbrauner Dämpfe beim Zusammentreffen desselben mit der Luft.

c. Aus Salpeter und Eisenchlorür. Diese Darstellungsmethode eignet sich der billigen Materialien halber zur Gewinnung des Stickoxydgases in grösserem Maassstabe (etwa zur Erzeugung des Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlichts für photographische Zwecke) und es scheint aus diesem Grunde vielleicht nicht überflüssig, das betreffende Verfahren zu erwähnen.

Eisenchlorürlösung, wie solche als Nebenproduct aus den Schwefelwasserstoffapparaten resultirt, wird mit roher concentrirter Salzsäure versetzt, in einem Gasentwickelungskolben mit gepulvertem Salpeter gemischt und über dem Drathnetz erhitzt (s. Fig. 23, S. 43). Bei einer bestimmten, der Siedhitze nahen Temperatur färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und entwickelt dann einen gleichmässigen Strom von Stickoxydgas. Sobald die Flüssigkeit aufzuschäumen beginnt,

entfernt man die Gaslampe, um Uebersteigen zu vermeiden. Die Reaction vollendet sich nun von selbst.

Auf genaues Einhalten bestimmter Mengenverhältnisse der Materialien kommt es bei einem Vorlesungsversuch nicht an, für $^1/_2$ l Eisenchlorürlösung genügt ein Esslöffel voll Salpeter und etwa 150 cbcm Salzsäure. Die theoretischen, im Grossen einzuhaltenden Verhältnisse verlangen, dass 17·5 g Eisen (Nägel oder Feilspähne) in 71 g roher Salzsäure gelöst werden [1]), worauf man nochmals die gleiche Menge Salzsäure und dann 10·5 g Kalisalpeter zusetzt und erwärmt.

2. Versuche mit Stickoxyd.

a. Oxydation des Stickoxyds an der Luft. Einen nur zur Hälfte mit Stickoxyd gefüllten Glascylinder hebe man aus der pneumatischen Wanne senkrecht empor, wobei an die Stelle des ausfliessenden Wassers Luft tritt, durch deren Sauerstoff sofort die Bildung rothbrauner Dämpfe von Stickstoffdioxyd und Salpetrigsäure-Anhydrid erfolgt.

Auch kann man einen völlig mit Stickoxyd gefüllten Cylinder mit einer Glasplatte unter Wasser verschliessen, umdrehen und nun einen zweiten mit Luft gefüllten Glascylinder darüber stülpen, worauf durch Wegziehen der Glasplatte die Communikation hergestellt wird. An der Berührungssstelle von Luft und Stickoxyd entehen zunächst die rothgelben Dämpfe, welche sich bald in beide Cylinder vertheilt haben. Dieser Versuch giebt gleichzeitig ein deutliches, colorirtes Bild der Diffusion der Gase.

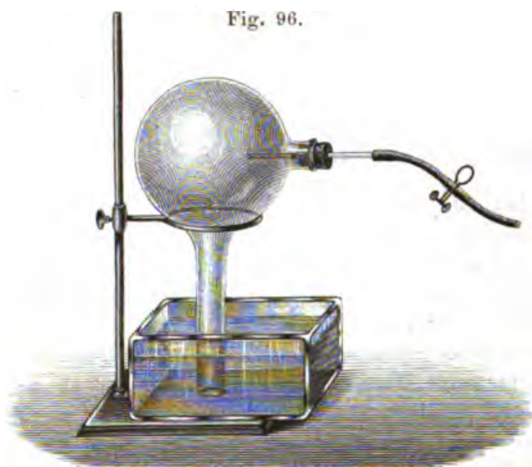
Ganz einfach lässt sich darthun, dass Stickoxyd ein an sich farbloses Gas ist, welches erst durch Oxydation an der Luft braunroth wird, indem man concentrirte Salpetersäure in ein grosses Reagenzrohr bringt, einige Körnchen Soda hineinwirft, durch deren Kohlensäureentwickelung die Luft verdrängt wird und nun einige Kupferdrehspähne dazufügt. Sofort schliesst man das Röhrchen mit einem Kork, dessen Bohrung ein zweimal gebogenes Glasrohr trägt, welches andererseits in ein leeres Reagenzrohr reicht. Letzteres erfüllt sich alsbald mit rothbraunen Dämpfen, während das als Entwickelungsgefäss dienende Reagenzrohr nur farbloses Gas enthält.

b. Oxydation des Stickoxyds durch reines Sauerstoffgas [2]). Diesen Versuch empfehle ich in folgender Weise auszuführen: Ein 2 l fassender, seitlich tubulirter Glasballon, Fig. 96 (a. f. S.), dessen Tubus durch einen Kork geschlossen ist, welcher eine in den Ballon reichende

[1]) Resp. eine Lösung von diesem Eisengehalt verwendet wird. — [2]) Nachdem nachstehender Versuch schon vor einem halben Jahr von mir verfasst und im Manuskript niedergeschrieben war, veröffentlichte G. Bruylants ein ganz ähnliches Experiment (Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, Berlin 1876, S. 7); ich sehe mich jedoch nicht veranlasst, sein etwas abweichendes Arrangement dem meinigen vorzuziehen.

und ausserhalb mittelst Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossene Glasröhre trägt, wird über Wasser völlig mit Stickoxyd gefüllt. Die untere Oeffnung des Ballons bleibt tief unter Wasser abgesperrt. In der Vorlesung verbindet man den Kautschukschlauch mit der Ausströmungsröhre eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers und lässt dieses Gas

Fig. 96.



durch Oeffnen des Quetschhahns einen Augenblick lang in kräftigem Strom eintreten. Sofort füllt sich der Ballon mit dunkel braunrothen Dämpfen, welche um so intensiver sind, als nicht wie bei Verwendung von Luft eine grosse Menge überflüssigen Stickstoffs verdünnend wirkt.

Während im ersten Moment durch das Einströmen des Sauerstoffs Gasblasen aus dem Hals des Ballons austraten, steigt eine Sekunde später das Wasser der Wanne sprudelnd in den Ballon herauf, weil die rothen Dämpfe vom Wasser zersetzt und theilweise absorbirt werden; gleichzeitig wird wiederum Stickoxyd abgeschieden, denn Stickstoffdioxyd bildet mit Wasser Salpetrige Säure und diese zerfällt in Salpetersäure und Stickoxyd, und so bleibt farbloses Gas zurück (durch gelindes Schütteln des Ballons, so dass seine Wände bespült werden, verschwinden sofort die gelben Dämpfe vollständig), welches beim nochmaligen Einströmen des Sauerstoffs wiederum braunrothen Dampf liefert, der unter erneutem Aufsteigen des Wassers sich entfärbt u. s. f., bis der Ballon schliesslich ganz mit Wasser erfüllt ist oder nur überschüssiges Sauerstoffgas enthält. Hatte man das Wasser der Wanne durch etwas Lakmustinktur blau gefärbt, so wird es beim Aufsteigen in den Ballon in Folge der gebildeten Salpetersäure lebhaft geröthet.

c. Neutrale Reaction des Stickoxydgases. In einen mit Quecksilber gefüllten und in der Oueckeilberwanne umgestürzten Glascylinder leitet man farbloses Stickoxyd, indem man die jenes Gas zuführende Röhre erst so lange unter das Quecksilber der Wanne eingetaucht

hält, bis der Gasentwickelungskolben nur noch schwach gefärbtes Gas enthält. Dann führt man die Leitungsröhre unter den Auffangcylinder, ohne sie aus dem Quecksilber herauszuheben, damit keine Luft mit eindringt.

Nur zur Hälfte wird der Cylinder mit Gas gefüllt, worauf die Zuleitungsröhre rasch hinwegzuziehen ist. Diese Vorbereitung kann vor der Vorlesung geschehen.

Zur Ausführung des Versuchs lässt man etwas verdünnte blaue Lakmuslösung, mit der man eine Hakenpipette vollgesaugt hat, in den noch über Quecksilber abgesperrten Cylinder treten, indem man das hakenförmig gebogene Röhrenende der Pipette unter die Mündung des Cylinders bringt und wenn nöthig mit dem Munde die Lakmuslösung, aber ohne Luft mit aufsteigen zu lassen, hineinbläst. Die blaue Farbe wird nicht geändert, dagegen sofort in Roth überführt, sobald man einige Blasen Sauerstoffgas in den Cylinder eintreten lässt. Auch mit Luft gelingt der Versuch, charakteristischer tritt aber die Reaktion bei reinem Sauerstoff ein. Es entstehen rothgelbe Dämpfe, welche vom Wasser der Lakmuslösung zersetzt und theilweise absorbirt werden, wie die bedeutende Verminderung des Gasvolums zeigt.

d. Stark glühende Holzkohle verbrennt in Stickoxyd mit intensivem Glanz. Der Versuch wird gerade wie bei Sauerstoff ausgeführt. Siehe S. 46.

e. Brennender Schwefel erlöscht im Stickoxyd.

f. Lebhaft brennender Phosphor fährt fort sich unter blendender Lichterscheinung zu oxydiren.

g. Eine brennende Kerze erlöscht in dem Gase.

h. Aus einer aufwärts gebogenen Glasröhre (siehe bei Chlorwasserstoffbildung) ausströmender und entzündeter Wasserstoff erlöscht in einer Atmosphäre von Stickoxyd. Im oberen Theil des Cylinders, wo Luft eingetreten ist, brennt das Wasserstoffgas mit gelber Flamme fort.

Verbrennung von Schwefelkohlenstoff in Stickoxyd siehe bei Schwefelkohlenstoff.

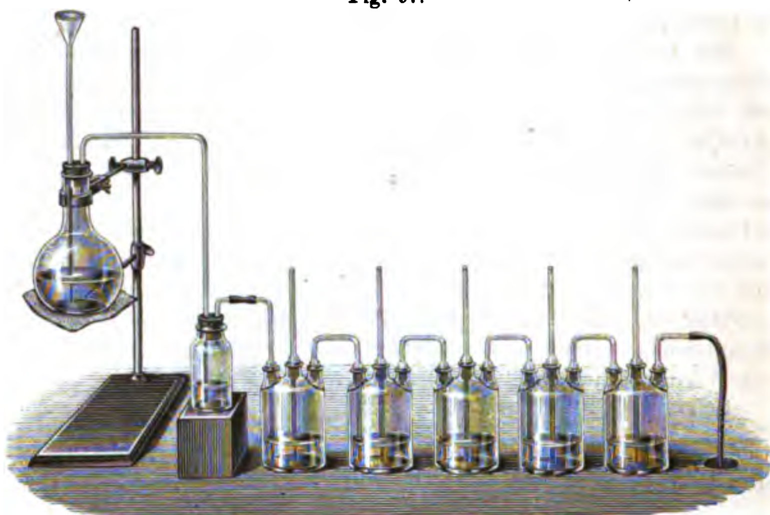
i. Stickoxyd und Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure absorbirt Stickoxyd unter Bildung von Stickstoffdioxyd und salpetriger Säure, welche sich in der Salpetersäure auflösen und diese in die sogenannte rothe rauchende Säure verwandeln.

Je nach der Stärke der Salpetersäure besitzt die entstehende Flüssigkeit verschiedene Zusammensetzung und Farbe.

Man leite Stickoxydgas in einen Woulf'schen Flaschenapparat, dessen Röhren sämmtlich eingeschliffen sind, weil Kork und Kautschuk stark angegriffen wird. In die erste Flasche bringt man Salpetersäure

von 1·50 specif. Gew., in die zweite Säure von 1·45 specif. Gew., in die dritte von 1·35, in die vierte Säure von 1·25 specif. Gew. und endlich in die fünfte verdünnte Salpetersäure von 1·10 specif. Gew. Die Flaschen brauchen nur zu $^1/_3$ gefüllt zu sein, da ihr Inhalt sonst zuviel Gas absorbiren würde. Die Operation beginne man unter einer

Fig. 97.



guten Abzugsvorrichtung bei Zeiten vor der Vorlesung, eventuell mit zwei Stickoxydentwickelungskolben gleichzeitig, und bringe dann den ganzen auf einem Tragbrett aufgestellten Apparat in das Auditorium. Im Falle die eingeschliffenen Röhren und Glasstopfen nicht völlig gut schliessen sollten, so bestreiche man sie mit hartem Talg oder dichte die Fugen mit Wachs.

Der Inhalt der ersten Flasche färbt sich braun, die verdünntere Säure der zweiten Flasche gelb, die der dritten grün, die der vierten blau [1]), während die sehr verdünnte Salpetersäure der letzten Flasche ungefärbt bleibt.

k. **Rauchende Salpetersäure und Wasser.** Um die analoge Farbenänderung zu zeigen, welche fertige, rothe rauchende Salpetersäure beim Verdünnen mit Wasser in Folge der Bildung von mehr oder weniger salpetriger Säure hervorruft, verdünnt man die in einem Becherglas enthaltene rauchende Salpetersäure durch vorsichtiges Zuspritzen von Wasser aus der Spritzflasche unter öfterem Umrühren. Die anfangs braungelbe, Stickstoffdioxyd enthaltende Säure wird heller gelb und dann grün.

[1]) Die blaue Farbe tritt meist erst dann rein auf, wenn die Säure durch Eis abgekühlt wird.

Kühlt man nun durch Eis oder eine Kältemischung ab, so lässt sich durch Zutröpfeln von Eiswasser eine vorwiegend salpetrige Säure enthaltende kupfervitriolblaue Flüssigkeit gewinnen. Ohne Abkühlung findet beim Verdünnen der rauchenden Salpetersäure der Uebergang von Grün zu farblos in der Regel ohne deutliches Auftreten einer blauen Zwischenfärbung statt.

Fügt man allmälig die rauchende Salpetersäure zu kaltem Wasser, so tritt der Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge ein.

l. Stickoxyd und Eisenvitriollösung. Man stülpe einen mit kalter concentrirter Eisenvitriollösung gefüllten Kolben in der pneumatischen Wanne um, und leite sofort Stickoxyd in raschem Strom in den Kolben, bis dieser zur Hälfte gefüllt ist, verschliesse dann die Mündung des Kolbens mit dem Ballen der Hand und bewirke die Absorption des Gases durch tüchtiges Schütteln. Die noch im Kolben enthaltene Eisenvitriollösung färbt sich schwarzbraun und in Folge des im Gefäss entstandenen gasleeren Raumes haftet dasselbe fest an der verschliessenden Hand.

Um das absorbirte Gas wieder auszutreiben, verkorkt man den Kolben nun mit einem Stopfen, der eine Gasauffangsröhre trägt und erwärmt die schwarze Flüssigkeit auf Drathnetz über der Gasflamme. Das sich entwickelnde Gas kann über Wasser wieder aufgefangen werden. Zweckmässig ist es, wenn man eine im Voraus durch Einleiten von Stickoxyd in gut abgekühlte, gesättigte Eisenvitriollösung dargestellte, concentrirte und frisch bereitete Lösung jenes Gases in den Kolben füllt und das absorbirte Stickoxyd durch Erwärmen austreibt und auffängt. Man erhält so eine grössere Menge des Gases und zeigt hierbei gleichzeitig das Verfahren, ein von Stickoxydul freies Stickoxydgas darzustellen.

m. Reaction auf Salpetersäure. Auf das Verhalten des Stickoxyds zu Eisenvitriollösung gründet sich eine sehr scharfe Erkennungsmethode für Salpetersäure. Diese oxydirt das schwefelsaure Eisenoxydul und geht dabei selbst in Stickoxyd über, welches von noch unveränderter Eisenvitriollösung unter Schwarzbraunfärbung derselben absorbirt wird.

Die Reaction wird in der Art ausgeführt, dass man in einem Reagenzröhrchen Eisenvitriollösung mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure mischt und durch auffliessendes Wasser das Reagenzrohr abkühlt. Fügt man jetzt einige Tropfen Salpeterlösung zu, so nimmt die Flüssigkeit eine schwarzbraune Farbe an.

§. 13.

Stickoxydul, N_2O.

1. Darstellung.

Durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium. Dieses Salz ist sehr hygroscopisch und daher vor dem Gebrauch in einer Porzellanschale unter Umrühren bis zum Schmelzen zu erhitzen, worauf man die Flüssigkeit auf eine kalte Stein- oder Porzellanplatte (Scherbe einer Porzellanschale) ausgiesst. Die erstarrte Masse wird in Stückchen zerschlagen und in wohl verschlossenem Glase aufbewahrt.

In einer mit Gasleitungsröhre versehenen kleinen Glasretorte (siehe Fig. 17, S. 31), die nach vorn zu stark abwärts geneigt befestigt ist, erhitzt man über einem Drahtnetz das Salz, welches schmilzt und stark aufschäumt. Pneumatische Wanne sammt den Glaskolben etc., in welchen das Gas aufgesammelt werden soll, sind mit warmem Wasser (30 bis 40°) zu füllen. Das salpetersaure Ammonium zerfällt in Stickoxydul und Wasser, welches als Dampf entweicht und zur Flüssigkeit verdichtet im geneigten Retortenhals abfliessen soll. Ist die Retorte zu gross oder steht sie nicht schief genug, so fliesst das condensirte Wasser wieder auf den stark erhitzten Retortenboden zurück und kann leicht ein Zerspringen des Gefässes verursachen.

Beginnt das Aufschäumen und die Gasentwickelung stürmisch zu werden, so ist die Hitze zu mässigen, resp. die Gaslampe momentan ganz zu entfernen, da sich sonst Stickstoff dem Stickoxydulgas beimischt und massenhaft weisse Dämpfe in die Gasleitungsröhre entweichen. Unter Umständen soll auch durch plötzliche Zersetzung des Ammoniumnitrats in Folge zu hoher Temperatur Explosion eintreten können. Jedenfalls wird es gut sein, nicht zu grosse Mengen des Salzes auf einmal anzuwenden.

Ist die Operation beendet, resp. der grösste Theil des Salzes zersetzt, so ziehe man sofort die Gasleitungsröhre aus dem Wasser, damit dasselbe nicht in die heisse Retorte zurücksteigt.

2. Versuche mit Stickoxydulgas.

a. Verbrennungsversuche in Stickoxydulgas. Dieselben werden ebenso wie bei Sauerstoffgas ausgeführt und es mag daher bezüglich der anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln etc., auf jene Versuche verwiesen sein. Ein glimmendes Holzspähnchen (Lampenhölzchen) entflammt sich und brennt mit hellem Glanz beim Eintauchen in eines der mit Stickoxydul gefüllten Glaskölbchen.

Eine brennende Wachskerze, welche an umgebogenem Drath befestigt in eine Stickoxydulatmosphäre gebracht wird, erlöscht nicht, wie in Stickoxyd, sondern brennt lebhaft weiter.

Stark brennender Schwefel, als Schwefelspahn oder im Löffelchen entzündet, brennt in Stickoxydul mit röthlicher Flamme.

Phosphor, im Löffelchen vor dem Einbringen in Stickoxydul entzündet, verbrennt mit intensivem Licht, fast wie in reinem Sauerstoffgas. Durch Berührung mit einem erhitzten Drath lässt er sich dagegen in der Stickoxydulatmosphäre nicht gut entzünden, wohl aber durch glimmenden Zunder.

Eine dünne Uhrfeder, welche zum starken Glühen erhitzt ist, oder ein glimmendes Zunderstückchen trägt, verbrennt im Stickoxydul mit Funkensprühen.

Stickoxydul und Wasserstoff. Wasserstoffgas, welches aus einer aufwärts gebogenen Röhre ausströmt und entzündet wird, brennt in einer Stickoxydulatmosphäre weiter. (Siehe bei Bildung von Chlorwasserstoff).

b. Stickoxydulknallgas. Ein kleines starkwandiges Pulverglas mit weitem Hals wird zur Hälfte über warmem Wasser mit Stickoxydul, und zur Hälfte mit Wasserstoffgas gefüllt und sorgfältig in ein starkes Handtuch eingewickelt, sodass nur der verschliessende Kork oben frei ist. Man nimmt ihn weg und entzündet das Gasgemisch durch eine an Draht befestigte Wachskerze. Es erfolgt lebhafte Verpuffung.

c. Unterscheidung des Stickoxyduls von Sauerstoff. Da die Verbrennungserscheinungen im Stickoxydul fast ebenso lebhaft stattfinden, wie in reinem Sauerstoffgas, so könnte man unter Umständen im Zweifel sein, welches von beiden Gasen vorläge, da quantitative und volumetrische Prüfungen nicht so einfach anzustellen sind.

Stickoxydgas dient als Reagenz auf freien Sauerstoff, mit welchem es sofort rothgelbe Dämpfe bildet, während es mit Stickoxydul diese Erscheinung nicht zeigt.

Man fülle daher ein Kölbchen über Wasser halb mit Sauerstoffgas oder Luft und ein ebensolches halb mit Stickoxydul und lasse nun in beide Gefässe farbloses Stickoxyd eintreten. In dem Sauerstoff enthaltenden Kölbchen entstehen sofort rothgelbe Dämpfe, bei dem mit Stickoxydul gefüllten tritt dies nicht ein.

§. 14.

Ammoniak, NH_3.

1. Synthese und Bildungsweisen des Ammoniaks.

a. In einem grossen und weiten Reagenzröhrchen erhitze man ein inniges Gemenge von etwa 20 Thln. Eisenfeile mit 1 Thl. gepulvertem Salpeter. Es entwickelt sich Stickstoff, dadurch kenntlich, dass ein in das Röhrchen gehaltener brennender Holzspahn sofort erlöscht.

In ein ebensolches Reagenzröhrchen wird ein Gemenge von etwa 20 Thln. Eisenfeile mit 1 Thl. gepulvertem Aetzkali (Kaliumhydroxyd) gebracht und die Mündung des Röhrchens mit einem Kork geschlossen, dessen Bohrung eine unten schief abgeschnittene und oben zur offenen Spitze ausgezogene Kugelröhre trägt. Die Kugel wird mit etwas Baumwollwatte gefüllt, die das condensirte Wasser zurückhalten soll. Beim Erhitzen des Reagenzröhrchens entwickelt sich ein Gas, welches sich (wenn die Luft ausgetrieben ist!) entzünden lässt; es ist Wasserstoffgas.

Fig. 98.



Nun mischt man etwa gleiche Volumina obiger Gemenge in einem Mörser und erhitzt die Masse, welche jetzt Eisen, Salpeter und Kaliumhydroxyd gleichzeitig enthält, in einem offenen Reagenzrohr. Es entwickelt sich weder reiner Stickstoff noch Wasserstoff, sondern Ammoniakgas, welches durch rothes Lakmuspapier oder einen mit Salzsäure benetzten Glasstab charakterisirt wird. Das Lakmuspapier wird gebläut, und um den Glasstab herum bilden sich dichte Salmiaknebel.

Die Entstehung des Ammoniaks kann man als durch das Zusammentreffen von nascentem Stickstoff mit eben solchem Wasserstoff verursacht ansehen.

b. Ammoniakbildung durch Erhitzen mancher stickstoffhaltiger organischer Stoffe. Hornspähne, Lederabfälle oder Rosshaare werden in einem offenen Reagenzröhrchen in der Gasflamme erhitzt, bis sich Dämpfe zeigen. Dass diese Ammoniak enthalten, beweist ein an die Mündung des Röhrchens gehaltener Streifen feuchten rothen Lakmuspapiers, sowie das Auftreten dichter Nebel, welche ein mit nicht zu verdünnter Salz- oder Salpetersäure befeuchteter Glasstab in der Nähe der Röhrenöffnung hervorruft.

c. Durch Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Stoffe mit Kalk. Viele solcher organischer Körper, welche beim Erhitzen für sich kein Ammoniak entwickeln, entlassen ihren sämmtlichen Stickstoff als Ammoniak beim Glühen mit starken Basen.

Eine Messerspitze voll Harnsäure erhitzt man in einem trocknen Reagenzröhrchen in der Gasflamme, während ein feuchtes Streifchen rothen Lakmuspapiers in die Oeffnung des Röhrchens geschoben ist. Es entwickeln sich beim Verkohlen der Harnsäure wohl Dämpfe, aber das Lakmuspapier wird nicht gebläut. Hierauf wird der Versuch wiederholt, dabei aber der Harnsäure etwa gleichviel trockner gelöschter Kalk zugefügt. Schon bei gelindem Erhitzen des Gemenges entwickelt sich Ammoniakgas, welches den rothen Papierstreifen bläut und mit Salzsäure etc. dichte Nebel giebt.

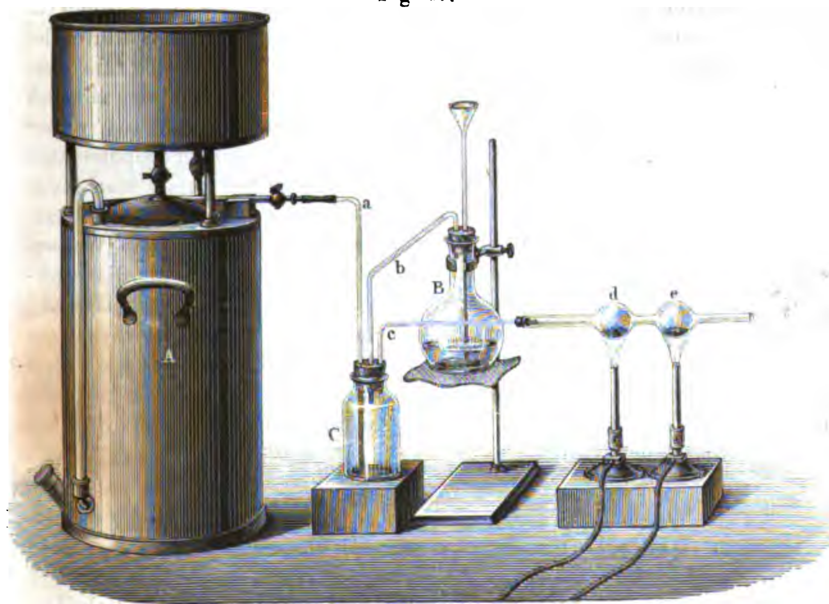
d. Ammoniakbildung durch Reduction salpetersaurer Salze in alkalischer Lösung mittelst nascentem Wasserstoff. Nicht zu verdünnte Salpeterlösung wird in einem Kölbchen oder Reagirrohr mit Natronlauge und Zinkstaub vermischt und erwärmt. Es entwickelt sich alsbald Ammoniakgas, kenntlich durch Bläuung gerötheten Lakmuspapiers, sowie durch die Nebel mit Salz- oder Salpetersäure (s. o.). Bei Weitem energischer geht die Reaction vor sich, wenn man dem Zinkstaub Eisenpulver (ferrum limatum alkoholisat.) zusetzt, weil beide zusammen mit der Natronlauge eine galvanische Kette bilden.

Mit Aluminiumschnitzel statt des Zinkstaubes ausgeführt, liefert der Versuch eine so stürmische Ammoniakgasentwickelung, dass die Flüssigkeit sehr leicht überschäumt, und es ist aus diesem Grunde ein nicht zu kleines Glaskölbchen als Gefäss zu benutzen.

Salpetrigsaures Kalium statt des Nitrats angewandt, verhält sich ebenso und entwickelt mit Kali- oder Natronlauge und Zinkstaub oder Aluminium erwärmt Ammoniakgas in grosser Menge.

e. Ammoniakbildung aus Stickoxyd und Wasserstoff. Ein Gemenge von 2 Vol. Stickoxyd mit 5 Vol. Wasserstoffgas liefert beim

Fig. 99.



Ueberleiten über erhitzten Platinschwamm oder Eisenoxyd Wasser und Ammoniak nach der Gleichung $2\,NO + 5\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O$.

Zur Ausführung des Versuchs ist es jedoch nicht erforderlich, dass die Gasvolumina genau abgemessen werden, insofern es sich nur darum handelt, in qualitativer Weise darzuthun, dass bei jenem Process Ammoniak und Wasserdampf gebildet wird. Fig. 99 (a. v. S.), zeigt den anzuwendenden Apparat. Der dichtschliessende Kork des weithalsigen Pulverglases *c* trägt drei Glasröhren, von welchen *a* mit der Ausströmungsröhre eines mit Wasserstoff gefüllten Gasometers, *b* dagegen mit einem Glaskolben in Verbindung steht, in welchem Stickoxyd (s. d.) nach der bekannten Weise aus Kupferspähnen und Salpetersäure dargestellt wird. Das Wasserstoffgas wird bis auf den Boden des leeren Glases *c* geführt, damit es in Letzterem als specifisch leichtes Gas in die Höhe steigend sich mit dem von oben herabfallenden Stickoxyd rasch mischen kann. Die Röhre *c* führt die gemengten Gase in die Kugelröhre, deren Kugeln Platinschwamm oder gefälltes und stark getrocknetes Eisenoxyd enthalten. Man entwickelt nun zunächst Stickoxyd und lässt dann langsam Wasserstoff zutreten, bis die Luft völlig aus dem Apparat ausgetrieben ist und also in *c* und in der Kugelröhre sich keine stark gelb gefärbten Dämpfe mehr zeigen, dann erhitzt man die Kugel *d*, und wenn etwa in ihr vorhandene Feuchtigkeit vom Gasstrom fortgerissen ist, auch die andere Kugel *e*. Gleichzeitig lässt man das Wasserstoffgas etwas reichlicher zutreten und beobachtet, nachdem das Erglühen des Eisenoxyds eingetreten und die Gaslampen entfernt sind, bei welcher Stellung des Gasometerhahns die Glüherscheinung am lebhaftesten ist. Aus dem offenen Ende der Kugelröhre entweicht Wasserdampf und ein ziemlich starker Strom von Ammoniakgas, welches durch die Bläuung rother Lakmuspapierstreifen und durch die Nebel mit concentrirter Salpetersäure oder Salzsäure zu charakterisiren ist. Von Zeit zu Zeit giesst man etwas concentrirte Salpetersäure in den Kolben *B*, wenn die Stickoxydgasentwickelung nachlässt und regulirt durch den Gasometerhahn den Wasserstoffstrom. Letzterer muss mehr wie doppelt so stark sein als die Stickoxydentwickelung.

Das Wasserstoffgas kann auch statt aus einem Gasometer direct aus der mit Zink und verdünnter Schwefelsäure beschickten Entwickelungsflasche zugeführt werden, aber die Regulirung des Gasstroms ist dann nicht ganz so bequem, es sei denn, dass ein recht grosser Kipp'scher Apparat verwendet würde.

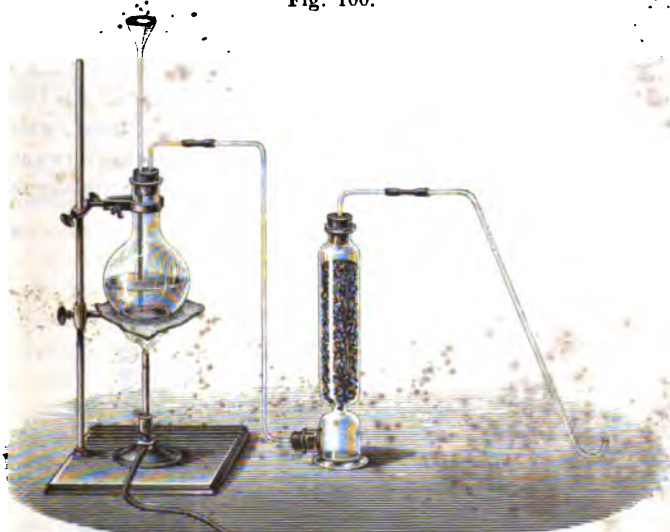
2. Darstellung des Ammoniakgases.

a. Aus concentrirtem Salmiakgeist. In einem Glaskolben erwärmt man über dem Drahtnetz die concentrirteste Ammoniaklösung des Handels gelinde und leitet das entweichende Gas, um es zu trocknen, durch eine mit Stücken gebrannten Kalks gefüllte Flasche, Fig. 100. Statt derselben ist es auch sehr bequem, einen sogenannten Trockenthurm

zu benutzen. In die Einschnürung wird etwas Baumwollwatte gelegt, um das Herabfallen der Kalkstückchen zu verhindern, welche sonst leicht die Oeffnung verstopfen würden. Der obere weite Hals des Thurms erleichtert das Füllen und Ausleeren des Apparats ausserordentlich. Das zu trocknende Gas lässt man von unten in den Thurm eintreten, weil es in dem leeren, kühlen Theil desselben bereits alle mitgerissene Wassertheilchen absetzen kann und also die Kalkfüllung nicht so schnell unbrauchbar macht.

Chlorcalcium, das gewöhnliche Trocknungsmaterial, kann für Ammoniak nicht verwendet werden, weil es das Gas absorbirt und Zersetzung

Fig. 100.



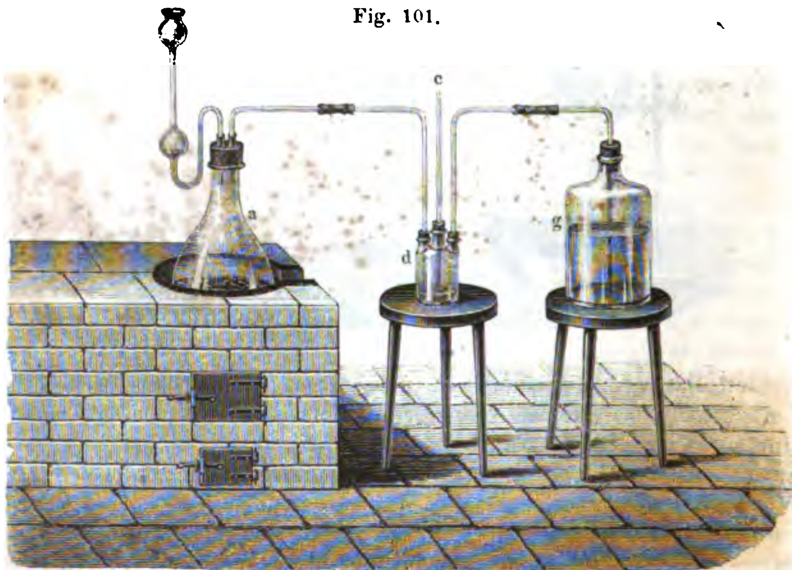
erleidet. Dass die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure gleichfalls unmöglich ist, bedürfte als selbstverständlich keiner besonderen Erwähnung, wenn nicht auf die gefährlichen Explosionen hingewiesen werden müsste, welche ein unbedachtes Einschalten einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche verursachen könnte. Denn in Folge der Absorption des Gases durch die Schwefelsäure erhitzt sich diese sofort auf das Heftigste und steigt beinahe augenblicklich oder beim geringsten Nachlassen der Gasentwickelung in den mit Ammoniakflüssigkeit gefüllten Kolben zurück und verursacht gewaltige Explosion.

Wird das Ammoniakgas, wie die Figur zeigt, über Quecksilber aufgefangen — Anwendung von Wasser verbietet die bedeutende Löslichkeit des Gases in demselben — so ist zu beobachten, dass die Trichterröhre eine genügende Länge besitzt, damit in ihr eine Flüssigkeitssäule aufsteigen kann, hoch genug, um dem Quecksilberdruck in der Auffangröhre das Gleichgewicht zu halten.

Das Gas ist erst aufzufangen, wenn man annehmen kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Kolben und dem Kalkthurm ausgetrieben ist.

b. Aus Chlorammonium und Kalkhydrat. Glaskolben lassen sich nicht gut zum Erhitzen dieses Gemenges benutzen, weil sie zu leicht springen; viel sicherer geschieht die Ausführung dieser Darstellungsmethode in einem kupfernen oder eisernen Kolben, dessen Grösse sich ganz nach dem zu verfolgenden Zweck richtet. Will man nur soviel Gas darstellen, um einige kleine Cylinder damit anfüllen zu können, so genügt eine etwa $^1/_2$ l fassende metallene Flasche, und die Hitze einer einfachen Gaslampe reicht aus, um die Zersetzung zu veranlassen. Man bringt etwa 30 bis 40 g Salmiak und ebensoviel trocknen gelöschten Kalk in den Kolben, mischt durcheinander und spritzt soviel Wasser dazu, dass durch Umrühren ein ganz dicker Brei gebildet wird. Als Verschluss kann ein Kork dienen, der nur die Gasleitungsröhre trägt, welche das Ammoniak dem Kalkthurm zuführt, bevor es in die Quecksilberwanne tritt. Soll jedoch der Versuch gleichzeitig die Gewinnung des Salmiakgeistes im

Fig. 101.



Grossen demonstriren, so wird man einen grösseren Kolben benutzen und ist auch genöthigt, in den Kork desselben eine gebogene Sicherheitsröhre einzufügen, Fig. 101. Dieselbe wird mit etwas concentrirtem Salmiakgeist oder wenig Quecksilber gefüllt und muss jedenfalls so hoch sein, dass ihr Inhalt durch den Wasserdruck in den Absorptionsgefässen nicht bis zum Ueberlaufen des Trichters heraufgedrückt wird.

Soll Ammoniaklösung (siehe diese) dargestellt werden, so ist es

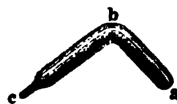
natürlich zwecklos, das Gas zu trocknen, die eingeschaltete Flasche *d* ist daher nur mit ganz wenig Wasser (oder Salmiakgeist) zu füllen und hat nur den Zweck, mitgerissene Kalktheilchen etc. zurückzuhalten. Der Stopfen der Flasche *g* darf nicht luftdicht schliessen.

c. Auffangen des Gases. Dies geschieht entweder über Quecksilber in mit Quecksilber gefüllten Glascylindern und Stöpselgläsern oder indem man den nicht zu schwachen Gasstrom wie bei Wasserstoff durch eine vertical aufwärts gerichtete Röhre bis in den oberen Theil der umgedrehten, nur mit Luft erfüllten Flaschen leitet, siehe S. 68 und Fig. 38. Das specifisch leichtere Ammoniakgas drückt die Luft herab und verdrängt dieselbe bald vollständig. Dass dies in der That eingetreten ist, erkennt man mit Hülfe eines brennenden Spahns, der, an die Oeffnung der Flasche gehalten, durch das austretende Ammoniak ausgelöscht wird.

3. Flüssiges Ammoniak.

a. Darstellung durch Erhitzen von Chlorsilber-Ammoniak im zugeschmolzenen Glasrohr. Diese Methode, eine kleine Quantität flüssigen Ammoniaks zu erhalten, kann als die empfehlenswertheste bezeichnet werden. Gefälltes und vollständig getrocknetes Chlorsilber ist in eine 2 bis 3 cm weite Röhre zu füllen, welche hierauf ihrer ganzen Länge nach auf einem Tisch aufgeklopft wird, damit sich ein Kanal über dem Chlorsilber bildet; dann leitet man durch Aetzkalk wohl getrocknetes Ammoniakgas, welches durch Erwärmen concentrirten Salmiakgeistes erhalten wird, etwa 1/4 Stunde lang durch die Röhre und kühlt diese mit Eis oder kaltem Wasser ab [1]). Kann man sicher sein, dass das Chlorsilber völlig mit Ammoniak gesättigt ist, so bringt man es in eine einerseits zugeschmolzene knieförmige Röhre aus starkwandigem, aber leichtschmelzbarem Glas und schmilzt auch das andere Ende der Knieröhre in der Gebläseflamme zu, Fig. 102. (Länge der ganzen Röhre 30 bis 40 cm, Weite 1·5 bis 2 cm. Zweckmässig ist es, den zu füllenden Schenkel länger als den anderen zu machen, da man dann mehr Chlorsilber einbringen kann.)

Fig. 102.



Zur Ausführung des Versuchs taucht man den leeren Schenkel in eine Kältemischung aus gestossenem Eis und Kochsalz und den Schenkel, welcher das Chlorsilberammoniak enthält, in ein auf etwa 150° [2]) erhitztes Oelbad. Nach einigen Augenblicken schon

[1]) Das Chlorsilber erhitzt sich ziemlich stark bei der Absorption des Gases. — [2]) In vielen Lehrbüchern finde ich angegeben, man solle die das Chlorsilberammoniak enthaltende Röhre im Wasserbad gelinde erwärmen, muss aber gestehen, dass es mir so durchaus nicht gelingen wollte, flüssiges Ammoniak zu erhalten. Beim stärkeren Erhitzen durch eine Flamme oder im Oelbad auf über 100° liegende Temperatur gelang der Versuch stets vollkommen zufriedenstellend. Da ich nunmehr auch eine Angabe von Niemann gefunden habe (Gmelin-Kraut's Handb. I, Abth. 2, S. 492), wonach eine Temperatur von 112 bis 119° nöthig ist, um das Chlorsilberammoniak zu zerlegen, so bin ich geneigt, jene Angabe in den Lehrbüchern für irrthümlich zu halten.

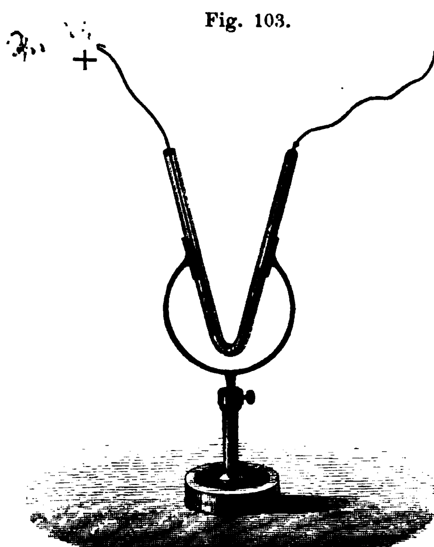
zeigt sich im leeren Schenkel flüssiges Ammoniak, welches bald die Röhre 3 bis 4 cm hoch erfüllt. Nimmt man nun die Knieröhre aus dem kalten und heissen Bade heraus und kühlt das Chlorsilber durch kaltes Wasser ab, so beginnt das flüssige Ammoniak von selbst oder bei ganz geringem Erwärmen mit der Hand oder einer genäherten Flamme (Vorsicht!) stürmisch zu sieden und wird vom Chlorsilber wiederum absorbirt. Diese Resorption ist jedoch keine sehr rasche und erfolgt erst nach einiger Zeit vollständig.

Selbstverständlich kann der Versuch mit der einmal gefüllten Röhre beliebig oft wiederholt werden, da sich das Chlorsilberammoniak ja stets von selbst regenerirt. Ferner mag darauf hingewiesen sein, dass man das Chlorsilber auch in der Verdichtungsröhre selbst mit Ammoniak sättigen kann, worauf dann die beiden noch offenen, aber zur Spitze ausgezogenen Röhrenenden zugeschmolzen werden.

4. Versuche über die Zusammensetzung des Ammoniakgases.

a. Electrolyse concentrirter Ammoniaklösung. Zu diesem Versuch dient eine circa 30 bis 40 cm lange und 1·5 cm weite V-förmig gebogene Glasröhre, deren einer Schenkel zugeschmolzen ist, aber einen unten mit Platinblech versehenen Platindrath luftdicht umschliesst. Der Apparat wird mit concentrirtem Salmiakgeist gefüllt, in welchem etwas Kochsalz aufgelöst wurde, um das galvanische Leitungsvermögen der Flüssigkeit zu erhöhen. Die Füllung ist in der Art vorzunehmen, dass der geschlossene Röhrenschenkel völlig angefüllt wird, was leicht durch Umdrehen der Röhre, nachdem deren Oeffnung durch den Daumen verschlossen ist, erreicht werden kann. Man lässt soviel Flüssigkeit in der Röhre, dass der offene Schenkel nur bis zur Hälfte gefüllt ist und taucht in ihn eine an Platindrath befestigte Platinplatte bis zur Biegung der Röhre ein.

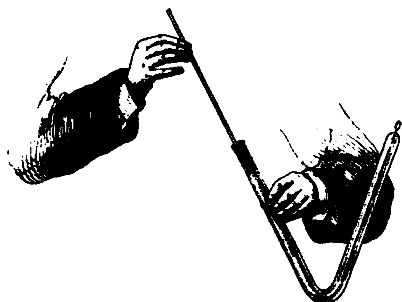
Fig. 103.



Je näher diese Platte der im anderen Röhrenschenkel eingeschmolzenen Elektrode gegenübersteht, jedoch ohne dass die verschiedenen Gase sich mischen können, um so weniger wird der Strom geschwächt.

Zur Ausführung des Versuchs verbindet man den Zinkpol einer nicht zu schwachen Batterie (3 bis 4 Bunsen'sche Elemente gewöhnlicher Grösse) mit der Platinplatte des offenen Röhrenschenkels, und die positive Elektrode (Kohlenpol) mit dem Platindrath des zugeschmolzenen Röhrenschenkels. In Letzterem entwickelt sich ziemlich spärlich ein farbloses Gas, welches als Stickstoff erkannt werden kann, wenn sich eine hinreichende Menge desselben gesammelt hat. Da hierzu fast $^1/_4$ Stunde nöthig zu sein pflegt, so erscheint es zweckmässig, den Versuch schon vor der Vorlesung zu beginnen und dann einfach fortzusetzen, wenn er das Thema der Betrachtung bilden soll. Ist genügend Gas vorhanden, so entfernt man die Leitungsdräthe und die Platinplatte des offenen Schenkels, füllt diesen völlig mit der kochsalzhaltigen Ammoniaklösung an und verschliesst ihn mit dem Daumen. Wird nun die V-Röhre umgedreht, so tritt alles im geschlossenen Schenkel angesammelte Gas in den offenen über und kann dann nach Wegnahme des Fingers durch Eintauchen einer an Drath befestigten brennenden Wachskerze, Fig. 104, als Stickstoff erkannt werden.

Fig. 104.



Hierauf wiederholt man den Versuch ganz in ähnlicher Weise, nur mit dem Unterschied, dass jetzt die Dräthe gewechselt und somit der Zinkpol der Batterie mit dem Platindrath des geschlossenen V-Röhrenschenkels in Verbindung gebracht wird. In ganz kurzer Zeit hat sich soviel Wasserstoff abgeschieden, dass dessen verbrennliche Natur constatirt werden kann, wobei wiederum das Auffüllen des offenen Schenkels nicht versäumt werden darf, weil sich sonst Knallgas bildet oder der Wasserstoff bei zuviel Luft nicht zur Entflammung gebracht werden kann. — Auch dieser Versuch kann bereits früher eingeleitet worden sein.

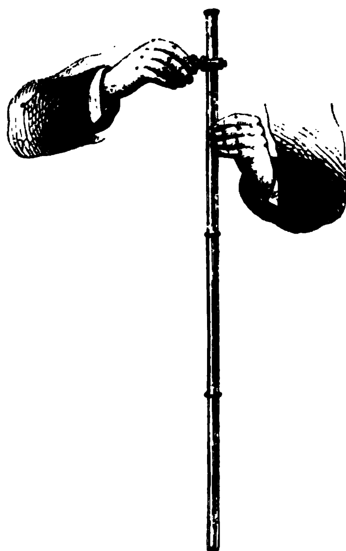
b. Volumetrische Zerlegung des Ammoniaks durch Chlor.

Eine etwa 1 m lange und 1·5 cm weite Glasröhre ist einerseits zugeschmolzen, in der Nähe des mit eingeschliffenem Glasstopfen zu verschliessenden anderen Endes (etwa 5 cm davon entfernt) aber mit einem 4 mm weit gebohrten Glashahn versehen. Die Röhre wird über concentrirter Kochsalzlösung oder über warmem Wasser mit luftfreiem Chlorgas gefüllt, worauf man sie noch einige Augenblicke über dem Gasleitungsrohre stehen lässt, bis sich das Wasser möglichst herabgezogen und das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen hat. Dann wird der Glashahn geschlossen und die Röhre umgedreht, so dass sich das ausserhalb des Hahns befindliche kurze Röhrenstück jetzt oben befindet.

In dasselbe hinein giesst man nun soviel ganz concentrirte Ammoniakflüssigkeit, dass der Röhrenansatz zu $^2/_3$ gefüllt ist und setzt den

eingeschliffenen Glasstopfen auf. Wird nun durch mehrmaliges momentanes Oeffnen des Hahns der Ammoniakflüssigkeit der Eintritt zu dem Chlorgas gestattet, Fig. 105, so findet die Reaction unter blitzartigem Leuchten statt (dies ist indess bei Tageslicht nicht sehr auffallend) und bei fortgesetztem tropfenweisem Herabfliessen der Flüssigkeit bilden sich dichte, weisse Wolken von Salmiak, während Stickstoff in Freiheit gesetzt wird. Man beachte, dass nicht etwa Luft durch den Hahn in das Innere der Röhren treten kann und fülle die Ansatzröhre einmal mit Ammoniakflüssigkeit nach; schliesslich muss ein Ueberschuss derselben (etwa 6 bis 8 cm Röhrenlänge) eingeflossen sein. Ist die Reaction beendet, so entfernt man durch Auf- und Abschwenken der Flüssigkeit den in der Röhre entstandenen Salmiakbeschlag und kühlt die Röhre, welche sich mittlerweile erhitzt hatte, durch Eintauchen in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder ab.

Fig. 105.



Jetzt müssen noch die in der Röhre vorhandenen Ammoniakdämpfe entfernt werden. Zu diesem Zweck wird das kurze Röhrenstück über dem Hahn an Stelle der Ammoniakflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angefüllt und der Glasstopfen durch einen mit zweimal rechtwinklig gebogener Glasröhre versehenen Kautschukstopfen ersetzt. Den abwärts führenden Schenkel jener Röhre lässt man in ein ebenfalls verdünnte Schwefelsäure enthaltendes Becherglas tauchen, Fig. 106, und öffnet den Glashahn. Alsbald tritt die Schwefelsäure in die grosse Röhre, stellt dadurch den Druck wieder her und neutralisirt das Ammoniak, so dass dessen Dämpfe das Stickgas nicht mehr verunreinigen. Letzteres ist nun zu messen, nachdem es die Temperatur der Umgebung angenommen hatte[1]), indem man den Hahn schliesst und mit einem Maassstab die Länge der ganzen anfangs mit Chlor erfüllten Röhre (bis zum Hahn) und die Länge des jetzt von Stickstoff eingenommenen Röhrenstücks misst. Letztere Zahl beträgt recht genau $^1/_3$ der ersteren; also ist an Stelle von 1 Vol. Chlor $^1/_3$ Vol. Stickstoff, resp. an Stelle von 3 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff getreten. Da 3 Vol. Chlor auch 3 Vol. Wasserstoff gebrauchten, um in Chlorwasserstoff überzugehen, so waren diese 3 Vol.

---

[1]) Dies lässt sich durch Eintauchen der Röhre in Wasser von mittlerer Temperatur (15°) beschleunigen.

Wasserstoff an 1 Vol. Stickstoff gebunden, welcher zurückblieb. Somit sind im Ammoniak 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff vereinigt.

Fig. 106.



c. Einfacherer Versuch über die volumetrische Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor. Eine 1 bis 1·5 m lange und 1·5 bis 2 cm weite Glasröhre wird einerseits zugeschmolzen und dann durch Eingiessen von Wasser in drei gleiche Theile getheilt, welche durch übergeschobene Kautschukringe (schmale Schlauchabschnitte) bezeichnet werden. Das Eintheilen der Röhre geschieht in der Weise, dass man sie völlig mit Wasser füllt, und dasselbe in einen graduirten Cylinder ausgiesst, an welchem die Menge abzulesen ist. Der dritte Theil des abgelesenen Wasserquantums wird nun in die Röhre zurückgegeben und das Niveau durch den Kautschukring markirt. Dann giesst man das zweite Drittel Wasser nach, markirt seinen Stand und controlirt schliesslich die Richtigkeit der Eintheilung durch Zufügen des Restes, welcher die Röhre völlig anfüllen muss.

Zur Ausführung des Versuchs entwickelt man reines Chlorgas und lässt dasselbe so lange durch eine eingeschaltete Abzugsröhre weggehen, bis man annehmen kann, dass alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist.

Dann füllt man die Röhre mit gesättigter Kochsalzlösung, welche etwa die Temperatur der Umgebung haben muss, verschliesst ihre Oeffnung mit dem Daumen, kehrt die Röhre um und sperrt sie in einer gleichfalls mit Kochsalzlösung gefüllten Schale ab. Hierauf leitet man das Chlorgas in die Röhre und lässt sie noch einige Augenblicke über der Gasentwickelungsröhre stehen, bis das aufgefangene Gas die Temperatur der Umgebung angenommen, und das Salzwasser sich möglichst an der Glaswand herabgezogen hat. Mittlerweile ist eine etwa 2 bis 3 cm hohe Schicht

Fig. 107.



Quecksilber in ein nicht zu enges Becherglas zu giessen und auf das Quecksilber eine 5 bis 6 cm hohe Schicht concentrirtester Ammoniaklösung.

Die völlig mit Chlor gefüllte Röhre verschliesst man nun unter dem Salzwasser fest mit dem Daumen, überträgt sie in den Salmiakgeist des Becherglases und taucht ihr unteres Ende dann tiefer in das Quecksilber, sodass jetzt eine 5 bis 6 cm hohe Säule von wässerigem Ammoniak durch das Quecksilber in der Röhre abgesperrt ist.

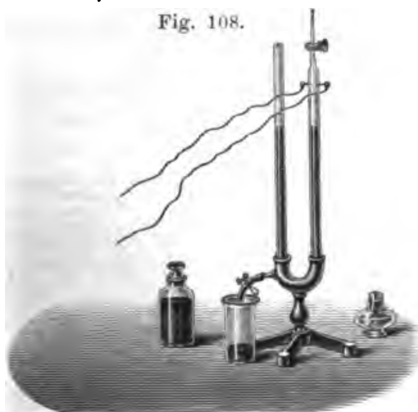
Alsbald beginnt die Absorption des Chlors, und Stickstoff tritt an seine Stelle unter lebhaftem Aufschäumen und Bildung weisser Salmiaknebel. Um die Reaction zu beschleunigen erwärmt man die Stelle der Röhre, wo sich der Salmiakgeist befindet von aussen gelinde durch eine Gaslampe. Auch Hin- und Herschütteln der Röhre befördert den Process. Derselbe ist zu Ende, wenn die grüne Farbe des Chlors verschwunden ist und keine Absorption mehr eintritt. Um ganz sicher zu sein, verschliesst man die Oeffnung der Röhre nochmals fest mit dem Finger und schüttelt sie tüchtig. Dann überträgt man sie in einen genügend hohen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Kropfcylinder, dessen Inhalt auch

Zimmertemperatur angenommen haben muss und taucht die Röhre so tief als möglich in den Cylinder, zieht sie empor, verschliesst die Oeffnung unter der Flüssigkeit mit dem Finger und schüttelt kräftig das eingeschlossene Gasvolum mit der in der Röhre enthaltenen Säure. Hierdurch werden alle Ammoniakdämpfe in eine nichtflüchtige sich im Wasser lösende Verbindung (Ammoniumsulfat) überführt. Wird jetzt die Röhre wieder in den Cylinder gebracht und so tief herabgeschoben, dass die Flüssigkeit aussen und innen gleich hoch steht, so wird das vorhandene Stickgas genau $\frac{1}{3}$ des ganzen Röhreninhalts einnehmen.

Statt die Röhre vorher in drei gleiche Theile zu theilen, kann man auch, wie bei dem vorhergehenden Versuch, die Messung erst nach beendetem Experiment mit Hülfe des Maassstabs ausführen.

An Stelle von 3 Vol. Chlor tritt also 1 Vol. Stickstoff; da aber Chlor durch gleiches Volumen Wasserstoff gebunden wird, so müssen 3 Volumina Wasserstoff mit dem zurückgebliebenen einem Volum Stickstoff zu Ammoniak vereinigt gewesen sein.

d. Verdichtungsverhältnisse der Bestandtheile im Ammoniakgas. Electrolyse des Ammoniakgases. Die vorhergehenden Versuche lassen noch im Unklaren, ob und welche Volumänderung bei der Vereinigung des Stickstoffs und Wasserstoffs zu Ammoniak eintritt. Durch directe Synthese kann dies nicht ermittelt werden, weil kein Weg bekannt ist, um die im Volumverhältnisse 1 : 3 gemischten Gase zu vereinigen, dagegen liefert die Analyse resp. Electrolyse des fertigen Ammoniakgases jenes Gasgemenge und es ist nur festzustellen, welches das Verhältniss des angewandten Ammoniakvolums zu dem der daraus abgeschiedenen Elementargase ist.


Fig. 108.

Zu diesem Zweck wird die etwa 60 cm lange und 1·5 cm weite U-Röhre Fig. 108 bei geöffnetem oberen Glashahn (völlig bis zum Hahn) mit Quecksilber gfüllt. Nachdem der Hahn geschlossen ist, lässt man durch das seitliche mit Kautschukschlauch und Quetschhahn (oder auch Glashahn) versehene Ansatzrohr möglichst viel Quecksilber ausfliessen, damit der zu überwindende Quecksilberdruck nicht zu gross wird.

Nun entwickelt man Ammoniakgas durch gelindes Erwärmen von concentrirter Ammoniakflüssigkeit in einem mit fest sitzendem Kork (der des starken Quecksilberdrucks halber keine Sicherheits- oder Trichter-

röhre trägt) versehenen Kolben, lässt das Gas durch einen mit gebranntem Kalk gefüllten Trockenthurm streichen und führt es dann mit Hülfe eines langen Kautschukschlauchs in eine etwa 40 cm lange Glasröhre, welche unten etwas gebogen ist und daselbst ein etwa 6 bis 8 cm langes Stück Kautschukschlauch trägt. Die Röhrenbiegung muss so beschaffen und der Schlauch so gewählt sein, dass sich Letzterer, wenn die Gasleitungsröhre in den offenen Schenkel der U-Röhre eingeführt wird, dermaassen durch das Quecksilber in der Biegung der U-Röhre hinüberschiebt, dass das austretende Ammoniakgas in den geschlossenen Schenkel der U-Röhre tritt. Es muss unter allen Umständen bei Zeiten geprüft werden, ob dies wirklich der Fall ist.

Soll das Ammoniakgas in die U-Röhre gefüllt werden, so muss man zuerst sicher sein, dass es luftfrei ist; daher lässt man das Gas zunächst einige Zeit in die Luft gehen, indem man das Schlauchende der Gasleitungsröhre ein wenig in das Quecksilber des offenen Schenkels eintaucht, so dass keine Luft von aussen in die Leitungsröhre treten kann. Erst dann führt man Letztere so tief nach der Biegung zu herab, dass das Ammoniakgas in den jenseitigen Röhrenschenkel gelangt. Nicht mehr als 8 bis 10 cm Länge des geschlossenen Schenkels lässt man sich mit Gas erfüllen, weil sonst die Electrolyse zu lange Zeit beansprucht, und zieht dann rasch die Gasleitungsröhre wieder heraus.

Um das abgesperrte Gasvolum unter den Atmosphärendruck zu bringen, giesst man soviel Quecksilber in den offenen Röhrenschenkel, dass dasselbe in beiden Schenkeln auf gleicher Höhe steht und bezeichnet den vom Ammoniakgas eingenommenen Raum durch einen übergestreiften Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt).

Soweit kann der Versuch vor der Vorlesung hergerichtet werden.

Zur Ausführung der Electrolyse verbindet man die Oesen der in den geschlossenen Schenkel der U-Röhre eingeschmolzenen Platindräthe mit einem kräftigen Inductionsapparat und lässt dessen Funken 5 bis 10 Minuten lang in dem Ammoniakgas überspringen. Alsbald nimmt das abgesperrte Gas langsam an Volumen zu, bis es constant erscheint.

Nun unterbricht man den Strom und lässt so viel Quecksilber aus dem offenen Schenkel durch das seitliche Ansatzrohr ausfliessen, dass das Niveau in beiden Röhrenschenkeln gleich hoch steht. Ist die Electrolyse vollendet, so wird das erhaltene Gasgemenge aus Stickstoff und Wasserstoff jetzt den doppelten Raum des angewandten Ammoniaks einnehmen.

Dass das Gasgemenge freien Wasserstoff enthält, lässt sich dadurch nachweisen, dass man den offenen Schenkel fast ganz mit Quecksilber auffüllt und das bei langsamem Oeffnen des oberen Glashahns aus dem geschlossenen Schenkel austretende Gasgemenge durch eine Flamme entzündet [1]).

[1]) Ammoniakgas würde in diesem Falle nicht von selbst fortbrennen, sondern nur wenn es durch eine Flamme strömt.

Aus diesem Versuch ergiebt sich, dass das Gasgemenge von 1 Vol. Stickstoff und 3 Vol. Wasserstoff den doppelten Raum einnimmt als deren chemische Verbindung: das Ammoniak.

5. Versuche über Eigenschaften und Zersetzungen des Ammoniaks.

a. Alkalische Reaction. Ein in den Gasstrom gehaltener Streifen rothen Lakmuspapiers wird sofort gebläut, gelbes Curcumapapier gebräunt, und ein mit Veilchen-, Rothrüben- oder Kohlsaft violett gefärbtes Papier nimmt eine schön grüne Farbe an.

Diese Farbenänderung zeigt sich auch schon, wenn man die Reagenzpapiere an die Mündung einer Salmiakgeist enthaltenden Flasche bringt.

Der Flüchtigkeit des Ammoniaks wegen nimmt das an der Luft liegende veränderte Reagenzpapier bald wieder seine ursprüngliche Farbe an.

Ursprünglich rothes Lakmuspapier, welches trocken über eine Salmiakgeist enthaltende Flasche gebracht und hierdurch blau geworden war, nimmt beim Daraufblasen sofort wieder eine röthliche Farbe an.

b. Löslichkeit in Wasser.

α. Mit Ammoniakgas gefüllte Stöpselgläser werden unter Wasser geöffnet; sofort stürzt dasselbe in jene hinein und füllt sie vollständig an.

β. In einen über Quecksilber mit luftfreiem Ammoniak gefüllten Glascylinder, welcher noch in der Quecksilberwanne eingetaucht blieb, lässt man etwas Wasser aus einer Hakenpipette eintreten, indem man ihr gebogenes Ende im Quecksilber unter den Cylinder bringt und mit dem Munde das Wasser herausbläst. Augenblicklich wird das Gas absorbirt und der Luftdruck treibt das Quecksilber bis an die Kuppe des Cylinders herauf.

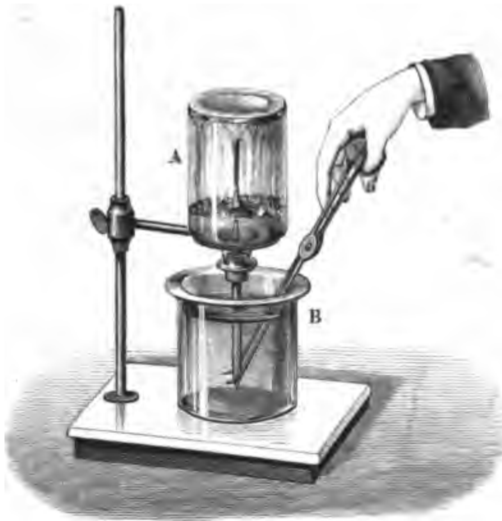
γ. Ein Glasrohr von einem Meter Länge, welches an einem Ende zugeschmolzen oder zur starkwandigen Kugel aufgeblasen ist, wird in der Weise mit aus concentrirtem Salmiakgeist entwickelten und durch Aetzkalk getrockneten Ammoniakgas gefüllt, dass man Letzteres durch eine verticale Glasröhre aufwärts bis zum Boden des mit der Oeffnung nach unten stehenden weiten Rohrs in dieses einströmen lässt. Das leichte Ammoniakgas drückt die Luft unten heraus und füllt so die Röhre an. Erlöscht ein brennender Spahn, wenn man ihn in die untere Oeffnung der weiten Röhre bringt, so zieht man langsam die Gaszuführungsröhre heraus und verschliesst das weite Rohr mit einem Kautschukstopfen. So vorgerichtet kann die Röhre bis zur Vorlesung aufbewahrt werden.

Zur Ausführung des Versuchs öffnet man das mit Gas gefüllte Rohr unter Wasser, welches mit gerötheter Lakmustinktur, Indigo-, Fuchsin- etc. Lösung nach Belieben gefärbt und dadurch deutlich sichtbar gemacht

werden kann. Das Wasser schiesst augenblicklich in der Röhre empor und füllt sie fast völlig an. Im Falle die Glaswand nur dünn ist, so könnte es sich ereignen, dass die Kugel durch den Stoss zertrümmert wird, wonach sich zu richten.

δ. Apparat Fig. 109 besteht aus einer trockenen, 2 bis 3 l fassenden Glasflasche, welche in ähnlicher Weise wie beim vorigen Versuch mit Ammoniakgas gefüllt wird. Erlöscht ein an die nach unten gerichtete Mündung der Flasche gehaltener brennender Spahn, so zieht man langsam das Gaszuleitungsrohr nach abwärts heraus und verschliesst die Flasche sofort — ohne sie umzukehren — mit einem Kautschukstopfen, dessen Bohrung eine etwa 8 mm weite Röhre trägt, die innerhalb der Flasche zu einer 2 mm weiten offenen Spitze ausgezogen ist, an ihrem äusseren Ende aber eine zugeschmolzene Spitze besitzt.

Fig. 109.



Zur Ausführung des Versuchs (die Herrichtung und Füllung der Flasche kann vor der Vorlesung geschehen) hängt man die Flasche verkehrt auf, und stellt, wie die Abbildung zeigt, ein mit Wasser gefülltes Gefäss unter, so dass das untere Ende der Röhre fast bis auf den Boden desselben reicht.

Dem Wasser kann man soviel, durch einige Tropfen einer Säure geröthete Lakmustinktur zufügen, dass die Färbung deutlich erkennbar ist. Hierauf wird die zugeschmolzene Spitze der Röhre unter Wasser mit einer Zange abgebrochen. Anfangs steigt das Wasser langsam in der noch mit Luft gefüllten Röhre in die Höhe, bis es zum Ueberlaufen kommt, dann aber stürzt es in kräftigem Strahl, eine blaue Fontaine bildend, in die Flasche hinein.

Sollte das Aufsteigen des Wassers anfangs zu lange auf sich warten lassen, so treibe man einige Gasblasen durch Bespülen der Flasche mit einer Gasflamme heraus und bewirke die Zusammenziehung des Gases, wenn nöthig durch Abkühlung der Flasche mit Hülfe einiger Tropfen Aether, mit welchem man sie benetzt.

Anstatt die Glasröhre an ihrem äusseren Ende zuzuschmelzen und dann abzubrechen, kann man sie auch gerade abschneiden und mit einem

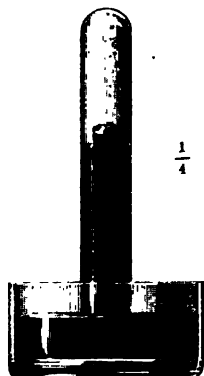
Kautschukschlauch versehen, welcher durch ein Glasstäbchen oder einen Quetschhahn völlig geschlossen ist.

Unter Wasser ist der Quetschhahn oder der Glasstab alsdann einfach wegzunehmen.

ε. Darstellung von Salmiakgeist. In der eisernen Flasche des Apparates Fig. 101 entwickelt man in der angegebenen Weise aus Salmiak und gelöschtem Kalk Ammoniakgas, welches zunächst durch die ganz wenig Salmiakgeist enthaltende dreihalsige Waschflasche geleitet wird, um übergerissenen Kalk abzusetzen und dann in das mit kaltem destillirtem Wasser gefüllte Gefäss *g* tritt. Ist erst einmal die Luft aus dem Apparat ausgetrieben, so werden die in *g* eintretenden Gasblasen augenblicklich vom Wasser absorbirt und es gelangt keine einzige bis an die Oberfläche desselben. Statt nur die eine Flasche *g* anzuwenden, kann es als zur Demonstration dienlicher erscheinen, mehrere dreihalsige Flaschen als Woulf'schen Flaschenapparat (s. Fig. 97) zu combiniren.

ζ. Schmelzen von Eis in Ammoniak. In einem fast vollständig mit Ammoniakgas gefüllten und über Quecksilber abgesperrten Glascylinder Fig. 110 lässt man ein Stückchen Eis aufsteigen, dasselbe schmilzt alsbald unter Absorption des Ammoniakgases, weshalb das Quecksilber in kurzer Zeit den ganzen Cylinder angefüllt haben wird.

Fig. 110.



c. Absorption des Ammoniaks durch Holzkohle. Dieser Versuch ist ähnlich dem vorhergehenden auszuführen, nur lässt man statt des Eises ein Stück frisch ausgeglühter Holzkohle in den Cylinder aufsteigen. Das Ausglühen geschieht am raschesten im Gasgebläse, man darf aber die Kohle nicht an der Luft erkalten lassen, wenn sie noch ihre stärkste Absorptionskraft besitzen soll, sondern muss sie in dem Quecksilber der Wanne ablöschen, worauf man sie direct in den Ammoniakcylinder gelangen lässt.

d. Auslöschen einer brennenden Kerze im Ammoniakgas. Ein Gascylinder wird dadurch mit Ammoniak gefüllt, dass man ihn mit der Mündung nach unten über eine verticale Glasröhre stülpt, aus welcher jenes Gas ausströmt. Die Röhre muss bis zum Boden des Cylinders reichen. Kann man annehmen, dass Letzterer gefüllt ist, so hebt man ihn langsam in die Höhe und führt eine brennende Kerze in den Cylinder ein, ohne denselben umzudrehen. Sofort erlöscht die Kerze.

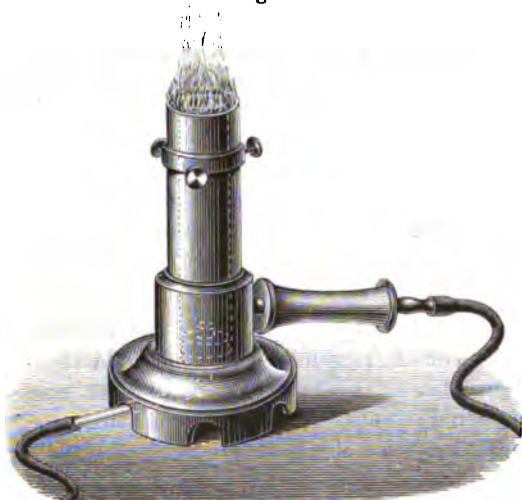
e. Brennbarkeit des Ammoniakgases.

α. In atmosphärischer Luft. Da die bei der Verbrennung des Ammoniaks frei werdende Wärme nicht hinreicht, das nachströmende Gas

auf seine Entzündungstemperatur zu erhitzen, so brennt ein Strom Ammoniakgas, welcher aus einer Röhre in eine Flamme tritt, nur ganz in der Nähe derselben, ist aber nicht im Stande allein fortzubrennen.

Um dennoch eine charakteristische Ammoniakflamme zu erhalten, verschliesst man die untere, zum Luftzutritt bestimmte, kreisrunde Oeffnung einer Argand'schen Lampe oder einer Kochgaslampe, Fig. 111, mit einem Kork, der eine gebogene Glasröhre trägt, welche mit einem Ammoniakgas liefernden Apparat in Verbindung gesetzt wird. Man zündet die Leuchtgasflamme an, schraubt sie aber so klein als möglich, so dass nur ein ganz schwacher kaum sichtbarer Flammenring gebildet wird. Sobald jetzt Ammoniakgas in den inneren Hohlraum eintritt, entsteht eine je nach der Stärke des Stromes 5 bis 10 cm hohe, grünlich gelbe, continuirlich fortbrennende Flamme.

Fig. 111.



β. In reinem Sauerstoffgas. Man führt eine unten zur aufwärts gebogenen Spitze ausgezogene Glasröhre (wie bei Verbrennung von Wasserstoff in Chlor, Fig. 135, S. 191), aus welcher Ammoniakgas in schwachem Strom austritt, in einen mit Sauerstoff gefüllten Cylinder und nähert der Oeffnung des Letzteren im Augenblicke der Einführung der Glasröhre, eine Flamme. Das Ammoniakgas entzündet sich und brennt beim tiefen Eintauchen der Röhre in den Cylinder mit gelber Flamme längere Zeit fort.

Findet das Ausströmen des Ammoniaks zu heftig statt, so erlöscht es, und es ist deshalb, um einen gleichmässigen schwachen Strom des Gases zu erhalten, in einiger Entfernung unter dem Salmiakgeist enthaltenden Kolben eine ganz kleine, leuchtende Gasflamme anzubringen und die Stärke des Stroms vorher dadurch zu prüfen, dass man ihn in eine Gasflamme treten lässt, welche nur wenig zur Seite geblasen werden darf.

γ. Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak. In einem grossen und weithalsigen Kolben wird concentrirter Salmiakgeist zum gelinden Sieden erhitzt. Eine Glasröhre, aus deren nach oben gebogener Spitze ein feiner Strahl Sauerstoffgas austritt, taucht man dann ein wenig in den Hals des Kolbens ein und nähert dessen Mündung eine Flamme. Das ausströmende Sauerstoffgas entzündet sich und brennt mit grünlich-

gelber Flamme weiter, wenn man die Röhre tiefer in den Kolben hinablässt.

δ. Verbrennung eines Gemisches aus Ammoniak und Sauerstoff. Ein etwa $^1/_2$ l fassendes konisches, weithalsiges Kölbchen wird bis circa 4 cm vom Rande mit concentrirtem Salmiakgeist gefüllt und über dem Drahtnetz zum gelinden Sieden erhitzt. Dann führt man durch eine verticale Glasröhre einen ziemlich raschen Strom Sauerstoffgas in die Flüssigkeit ein und nähert der Kolbenmündung eine Flamme. Das Gasgemisch entzündet sich und brennt ruhig weiter, wenn der Sauerstoffzutritt im richtigen Verhältniss zur Ammoniakentwickelung steht. In der Regel wird zu starkes Erhitzen der Ammoniakflüssigkeit die Ursache des Erlöschens der Flamme sein. Ist dagegen der Sauerstoffstrom allzu stürmisch, so finden oft innerhalb der Flüssigkeit explosionsartige Verbrennungserscheinungen statt, die aber nur dann eine Zertrümmerung des Kölbchens zur Folge haben könnten, wenn dasselbe nur wenig mit Salmiakgeist gefüllt und somit ein grösserer Raum für die Bildung explosiblen Gasgemenges vorhanden wäre.

Fig. 112.

ε. Auch mit Hülfe des Daniell'schen Hahns, Fig. 113, lässt sich Ammoniakgas leicht verbrennen, wenn man es statt des Wasserstoffs bei

Fig. 113.



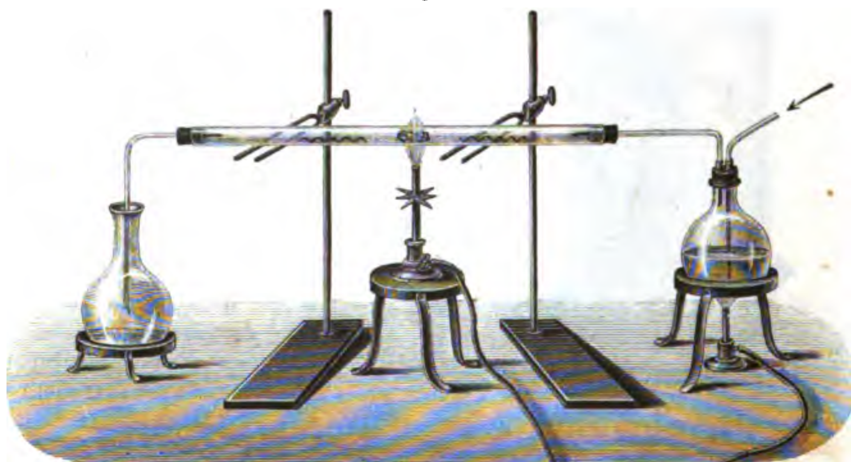
W einströmen lässt und den Zutritt des Sauerstoffs gehörig regulirt. Der Ammoniakgasstrom darf auch in diesem Falle kein sehr kräftiger sein, denn sonst brennt derselbe nach Entfernung der entzündenden Flamme nicht fort.

f. **Oxydation des Ammoniaks zu Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.**

α. Aus einem Gasometer wird atmosphärische Luft (nicht reines Sauerstoffgas) in einen mit Salmiakgeist gefüllten Kolben geleitet, aber ohne die Flüssigkeit zu berühren; die Luft tritt von da mit Ammoniakgas beladen in eine etwa 50 cm lange und 1 bis 2 cm weite Röhre von schwerschmelzbarem Glase, in welcher der Gasstrom zunächst mit einem Röllchen rothen Lakmuspapiers, dann mit einem 4 bis 5 cm langen Bündel bereits ziemlich stark erhitzten platinirten Asbests[1]) zusammentrifft und schliesslich nach dem Passiren eines Streifens blauen Lakmuspapiers in einen trocknen Kolben gelangt, Fig. 114.

Das Gemenge aus Luft und Ammoniak bewirkt zunächst Bläuung des rothen Papierstreifens, wodurch sich die Gegenwart nach unveränder-

Fig. 114.



ten Ammoniak dokumentirt; nach dem Passiren des plötzlich von selbst sehr stark erglühenden platinirten Asbests, der hier statt gewöhnlichen Platinschwamms fungirt, ist aber eine Umsetzung eingetreten und es sind braungelbe Dämpfe von Salpetrigsäure-Anhydrid entstanden, welche das weiter stromabwärts befindliche blaue Papier stark röthen und sich in dem vorgelegten Glaskolben ansammeln.

Herrscht das Ammoniak in dem Gasstrom vor, was leicht durch Herabschieben der die Luft zuführenden Röhre bis in die Ammoniakflüssigkeit und schwaches Erhitzen der Letzteren bewirkt werden kann, so vereinigt sich das Salpetrigsäure-Anhydrid mit überschüssigem Ammo-

---

[1]) Die Bereitung desselben siehe bei Platin.

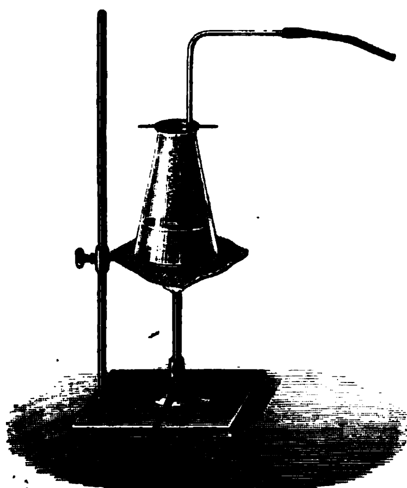
niak alsbald zu salpetrigsaurem Ammonium, welches (nebst gleichzeitig gebildetem salpetersaurem Ammonium) als ein festes Salz die Bildung eines dichten weissen Rauchs verursacht und sich ein wenig jenseits des Asbests theilweise als ein festes Sublimat in der Röhre anlegt.

Sobald der platinirte Asbest einmal seiner ganzen Masse hindurch erglüht ist, kann die Gaslampe entfernt werden, denn nun vollzieht sich die Reaction ganz von selbst, so lange noch Luft und Ammoniak vorhanden sind.

β. In einem kleinen (etwa 400 cbcm fassenden) Becherglase oder einem weithalsigen conischen Kölbchen wird etwas concentrirter Salmiakgeist zum schwachen Aufperlen erwärmt und hierauf eine Glasröhre, aus welcher Sauerstoffgas ausströmt, in die Flüssigkeit eingetaucht, Fig. 115.

Nun hängt man eine Spirale von nicht zu dickem (etwa $^1/_2$ mm) Platindrath, den man in einer Flamme erhitzt hatte, in den oberen Theil des Gefässes, worauf alsbald das Platin erglüht und sich dichte weisse Nebel von salpetrigsaurem und salpetersaurem Ammonium bilden. Ist die Ammoniakentwickelung schwach und auch der Sauerstoffstrom nicht zu kräftig, so füllt sich das Gefäss mit rothbraunen Dämpfen.

Fig. 115.



Bei etwas lebhafterer Gasentwickelung bildet sich bald ein explosibles Gemenge von Ammoniak mit Sauerstoff, welches vom stets fortglühenden Platindrath plötzlich verpufft wird. Hat sich wieder ein solches Gasgemenge von passender Zusammensetzung gebildet, und ist die Drathspirale wieder von Neuem glühend geworden, so findet eine zweite, später eine dritte u. s. w. von schwachem Knall begleitete, ungefährliche Verpuffung statt.

Man beachte, dass die Spirale zu glühen aufhört, wenn (bei gelindem Sieden des Salmiakgeistes) der Sauerstoffzutritt zu gering ist; dass sich Nebel bilden, wenn das Ammoniak bei stets glühender Spirale vorherrscht, und dass die rothbraunen Dämpfe vorzugsweise bei schwacher Ammoniakentwickelung zu beobachten sind. Die Explosionen treten in regelmässigen Zwischenpausen ein, sobald der Sauerstoffstrom ein etwas rascherer ist.

Dass sich mit diesem Apparat auch die Versuche über Verbrennung des Sauerstoffs im Ammoniakgas und Entzündung des mit Sauerstoff

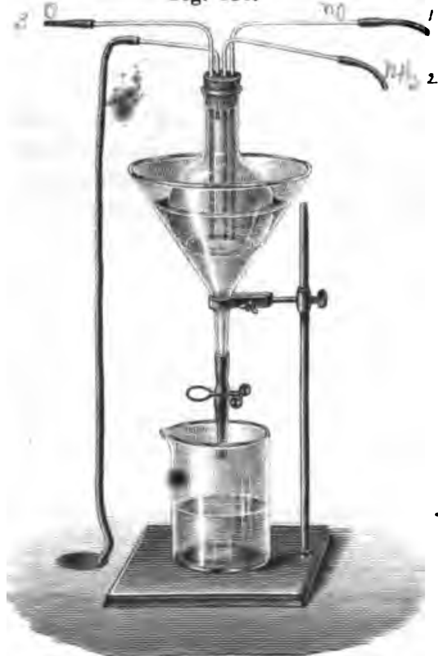
gemischten Ammoniaks bei etwas geänderten Versuchsdispositionen anstellen lassen, bedarf wohl kaum eines Hinweises.

γ. **Bildung von Ammoniumnitrit bei Verbrennung von Ammoniakgas.** Ueber die gelbe Flamme, mit welcher Ammoniak aus der Argand- oder Kochgaslampe bei ganz geringem Leuchtgaszufluss verbrennt (s. Fig. 111, S. 168), halte man ein grosses, innen mit wenig Wasser benetztes Becherglas oder einen ebensolchen weithalsigen Kolben und lasse einige Augenblicke die Verbrennungsgase in das Gefäss eintreten. Mit etwas destillirtem Wasser spült man dann die innere Wand desselben ab und zeigt die Reaction auf salpetrige Säure durch Zufügen von nicht zu wenig verdünnter Schwefelsäure und jodkaliumhaltiger Stärkekleisterlösung. Tiefblaue Färbung erfolgt momentan.

Da bei Verbrennung stickstofffreier Gase, z. B. Wasserstoff in atmosphärischer Luft gleichfalls salpetrige Säure gebildet wird, so könnte es fraglich erscheinen, ob die durch die Ammoniakflamme gebildete Säure durch Oxydation des Stickstoffs des Ammoniaks oder der Luft entstand. Die viel reichlichere Nitritbildung bei der Ammoniakflamme zeigt, dass der in ihr enthaltene Stickstoff Theil an der Oxydation nimmt; auch könnte man die Verbrennung des Ammoniaks im mit reinem Sauerstoff gefüllten Kolben anstellen und so den Stickstoff der Luft ausschliessen.

δ. **Bildung von festem Ammoniumnitrit beim Zusammentreffen von Ammoniak, Stickoxyd und Sauerstoffgas.** Ein grosser, mehrere Liter fassender Kolben, Fig. 116, ruht auf einem Glastrichter und kann durch auffliessendes Wasser kalt gehalten werden.

Fig. 116.



Der Kolben ist mit einem Kork geschlossen, welcher von vier weiten Glasröhren durchbohrt ist; die eine dieser Röhren steht mit dem Sauerstoffgasometer in Verbindung, die zweite führt zu einem Kolben, in welchem durch gelindes Erwärmen von concentrirtem Salmiakgeist Ammoniakgas entwickelt wird; die dritte Röhre gestattet dem Stickoxydgas den Eintritt, welches aus Kupferspähnen

und Salpetersäure in einem Kolben dargestellt wird. Die erwähnten drei Zuleitungsröhren reichen bis in den unteren Theil des grossen Kolbens; die vierte Röhre endigt dagegen dicht unter dem Kork und hat den Zweck, die überschüssigen Gase durch einen Kautschukschlauch dem Abzug zuzuleiten.

Zur Ausführung des Versuchs leitet man Stickoxydgas, Ammoniak und dann Sauerstoffgas in nicht zu raschen Strömen in den Ballon, wobei sofort rothgelbe und dann dichte weisse Dämpfe entstehen, welche sich bei gehöriger Abkühlung des Ballons durch auffliessendes Wasser als festes, krystallinisches Ammoniumnitrit (salpetrigsaures Ammonium) an der Glaswand anlegen.

Der Versuch selbst, wenn richtig vorbereitet, bedarf kaum 2 Minuten zu seiner Ausführung und eignet sich sogar zur Gewinnung etwas grösserer Mengen des interessanten Products.

Zersetzung des Ammoniaks durch Metalle und Metalloxyde siehe bei den resp. Metallverbindungen.

Ammonium resp. Ammoniumsalze siehe unter Alkalimetalle.

Chlor.

§. 1.

Gewinnung des Chlors.

1. Aus Braunstein und Salzsäure.

In einen 1 bis 2 l fassenden Kolben bringt man eine etwa 3 bis 4 cm hohe Schicht haselnussgrosser Braunsteinstückchen mit der gehörigen Vorsicht, dass das Glas durch das Herabfallen der Steinchen keine Sprünge erhält. Trotz aller Behutsamkeit wird dies doch manchmal der Fall sein, und ich fand es darum zweckmässig, die Flasche ganz mit Wasser zu füllen, möglichst wagerecht umzulegen und den Braunstein durch eine Papierrolle hereinzuschieben. Das Wasser bricht die Stärke des Stosses und lässt sich dann leicht wieder ausgiessen, ohne dass der Braunstein im Kolben herumkollert; durch eine schraubenförmige Drehung des Kolbenhalses richtet man das Gefäss wieder auf, wobei gleichzeitig die Braunsteinstücke auf den Boden des Kolbens herabgleiten.

Diese vielleicht kleinlich erscheinende, umständliche Beschreibung halte ich nicht für überflüssig, denn es ist notorisch, dass alljährlich sehr viele, oft mühsam mit ausgesuchten und durchbohrten Korken vorbereitete Entwickelungskolben in der angedeuteten Weise sammt der aufgewendeten Zeit verloren gehen.

Der so gefüllte Kolben wird nun mit gerader, bis fast zu seinem Boden reichender oder kurzer doppeltgebogener Trichterröhre und einem Gasleitungsrohr mit Hülfe eines gut passenden Stopfens aus Kork oder Kautschuk versehen, Fig. 117. Die Gasleitungsröhre führt das Chlor entweder direct zur Benutzung oder in eine mit ganz wenig Wasser gefüllte dreihalsige Waschflasche, wo es von mitgerissener oder abdunstender Salzsäure befreit wird.

Soll Chlorgas entwickelt werden, so giesst man durch die Trichterröhre soviel rohe concentrirte Salzsäure, dass der Kolben etwa zur Hälfte gefüllt ist und erwärmt denselben auf einem Drahtnetz über der Gaslampe.

Zunächst färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun in Folge der Bil-

Fig. 117.



dung von Mangansuperchlorid, welches alsdann in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt.

Da das Ausströmen von Chlor in die Zimmerluft äusserst unangenehm ist, so sind die Seite 176 u. f. angegebenen Vorrichtungen von grösster Zweckmässigkeit. Als Absorptionsmittel eignet sich befeuchteter und mit Holzkohlenstücken vermengter Kalk oder mässig concentrirte Natronlauge.

2. Aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure.

Der zu benutzende Apparat ist der nämliche wie in Fig. 23, S. 43. In den Kolben kommt ein inniges Gemenge von 1 Thl. feingepulvertem Braunstein mit 1 Thl. Kochsalz und zur Entwickelung des Gases giesst man 2 Thle. englische Schwefelsäure, die vorher mit 1 Thl. Wasser ver-

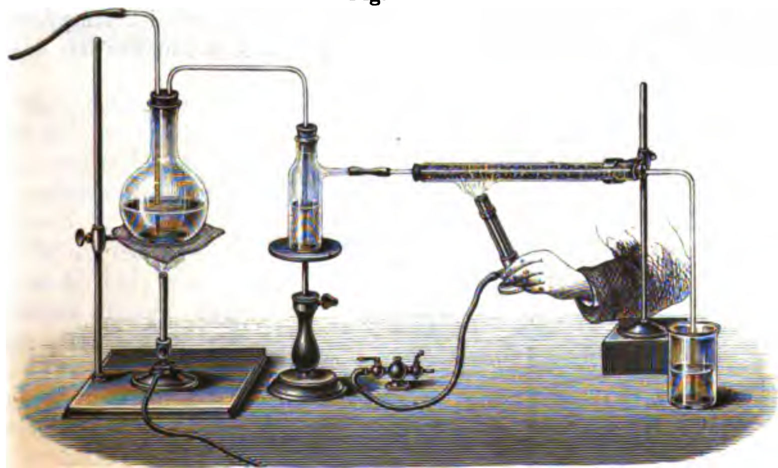
dünnt wurde (die Säure ist in das Wasser zu giessen!), durch die Trichterröhre ein und erwärmt nach dem Umschwenken des Kolbeninhalts gelinde über dem Drahtnetz.

3. Aus Kaliumbichromat und Chlorwasserstoff siehe bei Chrom. p. 614, 3.

4. Deacon's Chlorgewinnungsprocess.

Dieser theoretisch und technisch interessante Process beruht auf der Wirkung erhitzten Kupfersulfats auf ein Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Luft. Da diese Methode, im Kleinen ausgeführt, sich nicht zu einer vortheilhaften Chlorgewinnung eignet, so kommt es nur darauf an, die Reaction zu zeigen. Zu diesem Zweck übergiesse man eine Hand voll erbsen- bis bohnengrosse Bimssteinstückchen in einer Porcellanschale mit concentrirter Kupfervitriollösung und verdampfe die Flüssigkeit in der Schale unter Umrühren völlig zur Trockne, so dass das blaue Salz in Folge von Krystallwasserverlust hell zu werden beginnt. Mit den

Fig. 118.



so präparirten Bimssteinstücken ist nun eine etwa 20 cm lange und 1·5 cm weite Glasröhre locker anzufüllen und durch dieselbe ein trocknes Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Luft hindurchzuleiten. Die Zeichnung Fig. 118 erläutert die Anordung. In den die Materialien zur Chlorwasserstoffbereitung (Kochsalz und reine salpetersäurefreie Schwefelsäure oder reine [chlorfreie] concentrirte Salzsäure) enthaltenden Glaskolben tritt ein Luftstrom, welchen man aus einem Gasometer, Gebläse oder einfachen Blasbalg zuführt, während gleichzeitig durch Erwärmen des Kolbens Salzsäuregas in etwas schwächerem Strom entwickelt wird.

Das Gasgemenge passirt eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Trockenflasche, streicht dann durch die Bimssteinröhre und tritt in ein Gefäss, welches sehr verdünnten Stärkekleister enthält, dem einige Tropfen Jodkaliumlösung zugefügt worden sind. Anfangs darf keine Färbung in der Vorlage eintreten; erhitzt man aber dann die Bimssteinröhre durch eine oder zwei hin und her zu bewegende Gasflammen (auf etwa 400°) so wird sofort die Kleisterflüssigkeit dunkelblau gefärbt, weil das freie Chlor die Abscheidung von Jod aus dem Jodkalium veranlasst, was die Bildung blauer Jodstärke zur Folge hat.

5. Fortleiten und Auffangen des Chlorgases.

α. Fortleitung des Chlors.

Oft bedarf man eines Gasstroms erst in einem bestimmten Augenblick, wenn er genügende Stärke und Reinheit erhalten hat und muss das entweichende Gas bis dahin in die Luft treten lassen. Bei manchen Gasarten und speciell bei Chlor ist Letzteres für Lehrer und Zuhörer äusserst widerwärtig, man kann sich jedoch leicht in folgender Weise helfen:

a. Entweder versieht man den Kork der Gasentwickelungsflasche noch mit einer zweiten Gasleitungsröhre, Fig. 119, welche das Gas durch

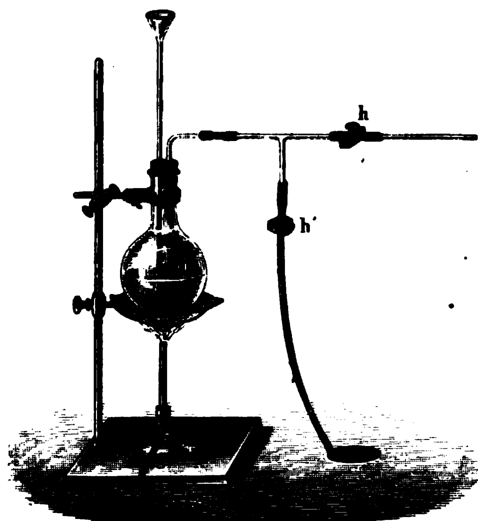
Fig. 119.



einen mittelst Schraubquetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauch in den Abzug oder in ein Gefäss leitet, dessen Inhalt die entwickelte Luftart leicht absorbirt.

β. Oder man schaltet (event. vor der Waschflasche) in den Gasstrom eine T-Röhre ein, deren abwärts führender Schenkel durch Schlauch und Glasröhre das Gas zum Abzug oder zu dem Absorbirungsgefäss leitet, Fig. 120.

Fig. 120.



Bei beiden Verfahrungsweisen ist der Quetschhahn *h*, der das Gas zur Benutzung weiterführt, bis zum Gebrauch des Gases, vollständig geschlossen zu halten, während der Hahn *h'* den Austritt desselben gestattet. Soll das Gas verwendet werden, so öffnet man zuerst den Hahn *h* und schliesst dann den Schraubquetschhahn *h'* soweit, dass der zur Benutzung verlangte Gasstrom die gewünschte Stärke zeigt. Wird das Gas rascher entwickelt als nöthig, so geht das Ueberflüssige durch *h'* zum Abzug. Somit gestattet diese Einrichtung bei richtiger Handhabung den ursprünglich gelieferten Gasstrom beliebig von seiner vollen Stärke abwärts zu reguliren.

Ist das Gas geruchlos und unschädlich, so lässt man es aus *h'* einfach in die Luft treten, im anderen Falle leitet man es in einen gutziehenden Abzug, etwa in die Abzugsröhre im Experimentirtisch oder je nach der Natur des Gases in mit Kalkmilch, Natronlauge, Säuren oder Holzkohle gefüllte Gefässe, welche jedoch noch eine weitere Oeffnung besitzen müssen, die der Luft oder nicht absorbirtem Gas den Austritt gestattet, damit keine Explosion des Apparates eintreten kann.

c. Noch auf eine dritte unter Umständen vielleicht empfehlenswerthe Art kann der erwähnte Zweck erreicht werden. Wenn nämlich das Gas von einer Flüssigkeit absorbirt wird, so schaltet man eine mit dieser Flüssigkeit gefüllte (für Chlor z. B. mit Natronlauge) Waschflasche ein und bestreicht die Röhre, durch welche das Gas in die Flüssigkeit tritt, aussen mit Fett, so dass sie leicht im Kautschukstopfen auf- und abgeschoben werden kann. Soll das Gas absorbirt werden, so schiebt man die Röhre in die Flüssigkeit hinab, soll es gebraucht werden, so zieht man sie über die Oberfläche in die Höhe. Bei sehr leicht absorbirbaren Gasen, wie Chlorwasserstoff und Ammoniak, erleidet man freilich ziemlichen Gasverlust.

b. Auffangen des Chlors.

α. Da das Chlor in kaltem Wasser ziemlich löslich ist, so fängt man es über warmem Wasser auf oder über gesättigter Kochsalzlösung, welche gleichfalls nur wenig Chlor zu absorbiren vermag. Wanne und Gefässe, in welche das Gas zu leiten ist, müssen sämmtlich mit den genannten Flüssigkeiten gefüllt sein. Dabei setzt man an das unter Wasser befindliche Ende der Gasleitungsröhre mit Hülfe eines längeren etwas steifen Kautschukschlauchs eine gerade, beiderseits offene Glas-

Fig. 121.



röhre, welche man, aber erst wenn alle Luft aus dem Entwicklungskolben ausgetrieben ist, bis zum Boden in die in der Wanne umgestürzten Gefässe einführt; etwa wie in Fig. 121. Dadurch tritt das Gas nur ganz kurze Zeit in Blasen durch das Wasser und ist daher der auflösenden Wirkung desselben viel weniger ausgesetzt.

β. Man wird in weit geringerem Grade von dem Chlor belästigt, wenn das Einfüllen desselben auf trocknem Wege geschieht.

Kommt es darauf an, ein von Wasserdämpfen freies Chlor zu erhalten, so leitet man das aus der Waschflasche kommende Gas durch eine Chlorcalciumröhre oder eine Schwefelsäure-Trockenflasche.

Die zu füllenden Flaschen oder Cylinder werden, wenn man mehrere derselben bedarf, in der Art verbunden, wie es Fig. 122 zeigt. Das in *A* eintretende Gas lagert sich seines hohen specifischen Gewichts wegen am Boden an und treibt die Luft durch die dicht unter dem Stopfen endigende Glasröhre in das Gefäss *B*. Ist *A* vollständig mit Chlor gefüllt, so gelangt das nachströmende Gas nach *B*, dann nach *C* u. s. f. und

schiebt die Luft des Gefässes stets über sich hinaus. Um vom überflüssigen Chlor nicht belästigt zu werden, führt man die letzte Gasleitungsröhre in den Abzug oder in ein Absorptionsgefäss, welches schwach angefeuchteten Kalk oder Natronlauge enthält. Im letzteren Falle muss der Chlorentwickelungskolben oder eine eingeschaltete Waschflasche jedenfalls mit einem Sicherheitsrohr versehen sein, damit die Natronlauge nicht in die mit Chlor gefüllten Gefässe zurücksteigen kann.

Fig. 122.



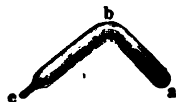
Ueberhaupt ist beim Auffangen und Einfüllen des Chlors darauf zu sehen, dass der Gasstrom nicht zu langsam ist, sei es wegen der Absorption durch das Sperrwasser im einen Fall oder der Diffusion mit Luft im anderen.

§. 2.

Flüssiges Chlor.

Hierzu bedarf man möglichst trocknes sogenanntes Chlorhydrat, welches sich nur an einem recht kalten Wintertage herstellen lässt. Dasselbe wird erhalten, wenn man den zur Darstellung von Chlorwasser bestimmten Flaschenapparat von aussen mit Eis oder Schnee auf nicht ganz 10⁰ abkühlt. Um die Krystalle leicht aus den Gefässen herausbringen zu können, ist es gerathen, möglichst weithalsige Flaschen oder besser Glascylinder zu benutzen und so lange Chlorgas einzuleiten, bis ein dicker Krystallbrei entstanden ist. Im Freien, bei tüchtiger Winterkälte, schüttet man das Product auf Glastrichter [1]) und lässt das flüssige Chlorwasser event. unter Zuhülfenahme einer Saugvorrichtung rasch und vollständig abfliessen, trocknet die Krystalle noch möglichst vollständig durch Pressen zwischen kaltem Fliesspapier ohne directe Berührung desselben mit der warmen Hand und füllt dann das Chlorhydrat in eine 30 bis 40 cm lange und etwa 2 cm weite, starkwandige Glasröhre, welche einerseits zugeschmolzen und in der Mitte knieförmig gebogen ist, Fig. 123. Das Chlorhydrat muss eine 10 bis 15 cm hohe Schicht in der Röhre bilden. Hierauf wird die stets möglichst kalt gehaltene Röhre bei *c* gleichmässig und stark im Glas zugeschmolzen.

Fig. 123.



---

[1]) Damit die Krystalle auf dem Trichter zurückbleiben, muss dessen Röhre sehr eng sein, anderenfalls ist ein conisches Glasröhrchen in den Trichter einzusetzen, um seine Oeffnung zu verengern; auch durch Asbest kann sie lose verstopft werden.

Gewöhnlich sind im Schenkel *bc* noch vom Einfüllen her Krystalle hängen geblieben, welche dadurch entfernt werden, dass man den Theil *bc* der Röhre gelinde erwärmt, wobei die anhängenden Krystalle schmelzen und nach *a* herabfliessen, wenn man der Röhre die passende Stellung giebt.

Zur Ausführung des Versuchs taucht man den das Chlorhydrat enthaltenden Schenkel in ein auf 30 bis 40^0 erwärmtes Wasserbad und bedeckt den herausragenden Röhrentheil mit einem Tuch, um etwaige Explosion unschädlich zu machen. Die Krystalle schmelzen und es bilden sich zwei Schichten, von welchen die obere Chlorwasser, die untere aber flüssiges Chlor ist [1]). Taucht man nun den Schenkel *bc* in eine Kältemischung aus Schnee oder gestossenem Eis und Kochsalz, so destillirt das flüssige Chlor nach *c* über.

Erkältet man den Schenkel *ab* alsdann und entfernt den anderen aus der Kältemischung, so wird das flüssige Chlor resorbirt, wobei das Röhrenende *c* in Folge der Verdunstung sich stark abkühlt.

Nach kurzer Zeit ist aller Röhreninhalt wieder in *ab* angesammelt und erstarrt zu Krystallen von Chlorhydrat.

Man kann den Versuch beliebig oft mit der einmal gefüllten und im Dunkeln aufzubewahrenden Röhre wiederholen, weil ja nichts aus derselben verloren geht.

§. 3.

Eigenschaften des Chlors und Versuche mit demselben.

1. Chlor und Wasser.

α. Chlorwasser. Das auf irgend eine Weise bereitete Chlorgas leitet man in ein System Woulf'scher Flaschen, Fig. 124. Jedenfalls muss der Chlorentwickelungskolben mit einer hohen Trichter- oder Sicherheitsröhre versehen sein, und es dürfte zweckmässig erscheinen, in die Waschflasche *B* nur ganz wenig Wasser zu bringen, damit in derselben nicht zu viel Chlor zurückbleibt.

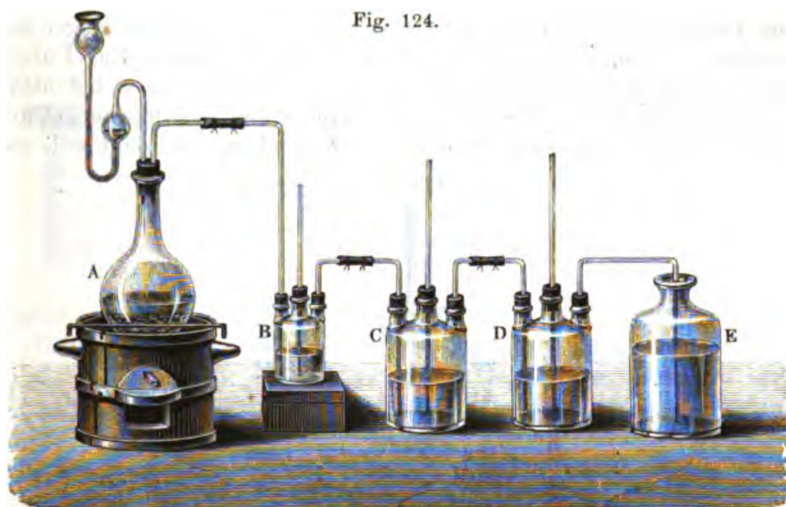
Wegen des bei dieser Operation fast unvermeidlichen Chlorgeruchs wird man das Einleiten des Gases nur so lange fortsetzen, bis das Wasser

[1]) Enthielt das Chlorhydrat überflüssiges Eis oder Wasser, so entsteht kein flüssiges Chlor, sondern das Gas bleibt auch bei höherer Temperatur im Wasser gelöst; dasselbe tritt ein, wenn zu wenig der Krystalle verwendet worden waren. Ist das Chlor nicht reichlich genug vorhanden, um unter dem Chlorwasser als flüssige Schicht auftreten zu können, so erhält man es dennoch als dunkelgelbe Flüssigkeit im Schenkel *bc*, wenn man diesen in die Kältemischung taucht und gleichzeitig den anderen Schenkel *ab* im Wasserbade erwärmt; entfernt man Letzteres und kühlt den Schenkel *ab* ab, nicht aber *bc*, so wird das flüssige Chlor bald wieder resorbirt und der Röhreninhalt erstarrt zu festem Chlorhydrat.

der Waschflasche und allenfalls der Flasche *c* eine grünliche Färbung angenommen hat.

Fertiges Chlorwasser bewahrt man in Flaschen aus schwarzem Glas

Fig. 124.



oder in aussen mit schwarzem Firniss überzogenen Flaschen mit gutschliessenden Glasstopfen auf. Das Chlorwasser wird vielfach anstatt des Chlorgases benutzt, um manche Reactionen desselben auszuführen.

β. Chlorhydrat. Die Darstellung des so genannten Körpers wurde schon bei dem flüssigen Chlor erwähnt.

In der Vorlesung wird man sich darauf beschränken, nur eine mit dem Krystallbrei aus Chlorhydrat und Chlorwasser frisch gefüllte Flasche vorzuzeigen. Bis dahin bewahrt man dieselbe in Eis oder kaltem Wasser auf.

2. Verbrennungsversuche im Chlorgas.

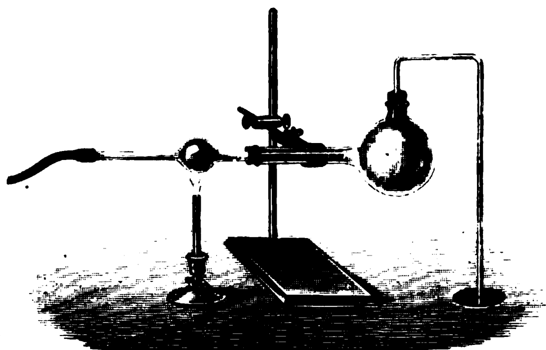
a. Natrium, im Chlorstrom erhitzt, verbrennt mit blendendem Glanz zu Chlornatrium [1]).

α. Der Versuch wird am besten in einer Kugelröhre Fig. 125 (a. f. S.) ausgeführt, indem man in dieselbe ein bohnengrosses, mit Fliesspapier gut abgetrocknetes Natriumstückchen bringt und einen raschen Chlorstrom durch die Röhre leitet. Bei gewöhnlicher Temperatur überzieht sich das Metall sofort mit einer weissen Kochsalzkruste, welche die weitere Einwirkung des Chlors hindert. Erst bei starkem Erhitzen erfolgt die Verbrennung des Metalls mit gelber Flamme von ganz ausserordentlicher Licht-

[1]) Hiernach sind die Angaben von Davy und Wanklyn (Gmelin-Kraut's Handbuch Bd. II, S. 204) zu berichtigen, resp. zu ergänzen.

intensität. Das recht weite Ableitungsrohr der Kugelröhre, welches das gebildete Chlornatrium und das überschüssige Chlor fortführt, kann man zweckmässig erst in eine kalte, leere Glaskugel oder zweihalsige Flasche treten lassen, um in derselben den Kochsalzanflug zu zeigen. Auch könnte eine zweikugelige Röhre verwendet werden, in deren erste Kugel das Natrium zu bringen ist; die andere stromabwärts gelegene Kugel überzieht sich dicht mit weissem Salzstaub. Schliesslich muss das überschüssige Chlorgas in den Abzug oder eine Absorptionsflasche geleitet werden. Führt man es in Wasser oder Natronlauge, so zeigt sich die

Fig. 125.



vollkommene Absorbirung des Chlors durch das Natrium daran, dass so lange Letzteres brennt, trotz des heftigen Gasstroms kaum eine einzige Gasblase in die vorgelegte Flüssigkeit gelangt.

β. In anderer Weise lässt sich die Verbrennung des Natriums in Chlor zeigen, indem man das in einem eisernen Löffelchen bis zur Entzündung erhitzte Natrium in eine mit Chlor gefüllte Flasche taucht, Fig. 126. In Folge der hohen Temperatur wird auch das Metall des Löffels vom Chlorgas lebhaft angegriffen, weshalb man den Löffel sofort herausnimmt, wenn das Natrium fertig verbrannt ist. Das Verbrennungsproduct Chlornatrium bildet einen dichten weissen Rauch, welchem sich oft noch Dämpfe von Eisenchlorid beimischen, von dem Metall des Löffels herrührend.

Fig. 126.

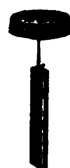


Bei diesem Versuch ebenso wie bei den nachfolgend beschriebenen ist es kaum zu vermeiden, dass das durch die Hitze austretende Chlor oder die entstehenden Dämpfe aufs äusserste belästigen, und es erscheint daher geboten, derartige Verbrennungsversuche in einem gutziehenden Abzugsschrank vorzunehmen oder die Flasche auf den Siebdeckel des Abzugsrohrs im Tische (Fig. 2, S. 5) zu stellen und

einen die Flasche überragenden beiderseits offenen Glascylinder darüberzustülpen [1]).

b. Verbrennung von Messingfolie und unechtem Blattgold.

α. Messingfolie, sogenanntes Rauschgold, wird in 15 bis 20 cm lange und 2 bis 3 cm breite Streifen geschnitten und diese mit Hülfe eines Drathes an eine Korkscheibe befestigt, Fig. 127.

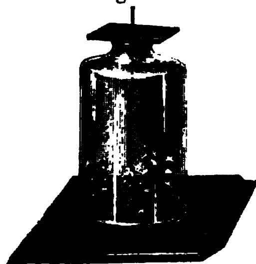

Fig. 127.

Man erhitzt einen solchen Streifen in der Gasflamme zum Glühen und taucht ihn dann rasch in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche. Unter lebhafter Lichterscheinung findet die Verbrennung statt.

β. Unechtes Blattgold, d. i. äusserst dünn ausgeschlagenes Messing, erglüht im Chlorgas von selbst. An einem starken Metalldrath befestigt man einerseits eine Korkscheibe, andererseits einen Bündel Blattgold, und taucht dasselbe in eine mit Chlor gefüllte Flasche.

c. Verbrennung von Metalldräthen. Um diese auf ihre Entzündungstemperatur zu erhitzen, versieht man das untere Ende eines sehr feinen Messingdraths (dünne Klaviersaite) oder eines 1 mm dicken spiralförmig gewundenen Neusilberdraths mit etwas unechtem Blattgold, welches ungefähr 2 cm hoch locker aufgewunden wird. Das obere Ende der Drathspirale befestigt man in einer Kork- oder Holzscheibe, Fig. 128.

Wird der Drath sammt Blattgold in eine mit Chlor gefüllte, trockne, 1 bis 2 l fassende Flasche eingetaucht, so erglüht der Goldschaum von selbst und überträgt die Entzündung auf die Spirale.


Fig. 128.

Der Messingdrath verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen, der Argentandrath schmilzt ab und die auf den Boden der Flasche herabfallenden Tropfen zerspringen mit dem schönsten Lichtglanz.

Die Verbrennung einer dünnen, spiralförmig gewundenen Uhrfeder kann in derselben Weise ausgeführt werden; es tritt jedoch ebenso wie bei Kupferdrath nur Erglühen ein, und da hier hauptsächlich die energische Wirkung des Chlors auf verschiedene Metalle gezeigt werden soll, die specielle Natur der Verbrennungsproducte aber doch einer späteren Betrachtung vorbehalten bleibt, so dürfte es wohl unnöthig sein, den eben angegebenen Verbrennungserscheinungen noch solche weniger energische beizufügen.

Bezüglich der Einwirkung des Chlors auf die einzelnen Metalle und

---

[1]) Nachträglich zu Seite 5 und 6 sei hier noch bemerkt, dass der Siebdeckel nicht die Seite 6 beschriebene, etwas complicirte Construction besitzen muss, da es, wie mir spätere Versuche zeigten, auf so dichten Verschluss nicht ankommt. Am geeignetsten dient als Deckel eine durchlöcherte Thonplatte; der eben geschliffene Glascylinder wird dann geradezu auf die Tischplatte gestellt.

hinsichtlich der dabei entstehenden Chloride verweise ich auf die den betreffenden Metallen gewidmeten Abschnitte.

d. Verbrennung von Antimon und Arsen im Chlorgas. Die feingepulverten Substanzen werden in mit Chlor gefüllte, trockene Flaschen gestreut, deren Boden mit einer Sandschichte bedeckt ist. Um durch das austretende Chlor und die schädlichen, resp. höchst giftigen Dämpfe nicht belästigt zu werden, ist es sehr zweckmässig, das gepulverte Antimon oder Arsen in ein kleines Kölbchen zu bringen, welches mit einer weiten, durch einen Kork [1]) führenden Glasröhre, wie Fig. 129 zeigt, in Verbindung steht. Zur Ausführung des Versuchs vertauscht man den vollkommen soliden Kork, welcher die Chlorflasche schloss, mit dem durchbohrten und vorgerichteten, hebt das Kölbchen in die Höhe und bewirkt durch Beklopfen desselben das Herabfallen des Pulvers. Dieses erglüht im Chlorgas und bildet einen glänzenden Feuerregen, während ein dichter Rauch die Flasche erfüllt.

Fig. 129.



Es wird kaum nöthig sein auf die Giftigkeit des Chlorarsens aufmerksam zu machen, und vor dem Einathmen seiner Dämpfe zu warnen. Da selbst bei obiger Vorrichtung, wenn auch in geringerem Maasse, die Verbrennungsproducte in das Zimmer gelangen können, so stelle man jedenfalls den ganzen Apparat bei der Ausführung des Versuchs in den Abzugsschrank.

e. Verbrennung von Phosphor im Chlorgas. Ein erbsengrosses Stückchen wohl abgetrockneten Phosphors wird in einem langgestielten Eisenlöffelchen in eine mit Chlorgas gefüllte trockene Flasche getaucht, Fig. 130.

Fig. 130.



Der Phosphor entzündet sich sehr bald von selbst und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme zu Phosphorpentachlorid, dessen dichter gelblicher Dampf sich in kurzer Zeit zu einem gelben Pulver condensirt, welches die Innenwand des Gefässes überzieht.

Ist der Phosphor verbrannt, was sich der dichten Dämpfe wegen oft nur durch Herausheben des Löffelchens aus der Flasche erkennen lässt, so nimmt man jenes

[1]) Dieser Kork darf nicht vollkommen den Hals der Flasche verschliessen, da sie durch die stark ausgedehnten Dämpfe sonst zersprengt werden könnte; am besten macht man einen schmalen Ausschnitt längs der Cylinderfläche des Korkes.

weg, weil der Löffel sammt Stiel im Chlorgas noch lange fortglüht, und also nicht nur selbst verdirbt, sondern auch das Phosphorchlorid verunreinigt und ihm eine bräunliche Farbe ertheilt. Den herausgehobenen Löffel, an welchem noch Phosphor anhängen kann, legt man in eine bereit gestellte, mit Wasser gefüllte Porcellanschale.

3. Chlor und Kohlenwasserstoffe.

a. Eine brennende Wachskerze, die an einem aufwärts gebogenen Drathe befestigt in ein mit Chlor gefülltes Gefäss getaucht wird, brennt nur ganz mangelhaft fort oder erlöscht alsbald. Stets lässt sich noch beobachten, dass die anfangs klare Flamme trüb und roth wird und eine starke Russabscheidung bewirkt. Oft glüht der Drath noch eine kurze Zeit fort, indem er eine dichte Russwolke entsendet. Mitunter erlöscht die Flamme, der aufsteigende Rauch entflammt sich aber von Neuem und brennt russend weiter.

b. Angezündetes Leuchtgas brennt in einer Chloratmosphäre unter enormer Russabscheidung.

Die Gasleitung verbindet man durch einen langen, und darum bequem zu handhabenden Kautschukschlauch mit einer gebogenen Glasröhre, welche andererseits zu einer solchen Spitze verjüngt ist, dass aus derselben eine 10 bis 15 cm grosse Gasflamme erhalten werden kann. Diese führt man in eine 2 bis 3 l fassende, mit Chlorgas gefüllte Flasche ein, welche im Abzugsschrank oder über dem Dunstrohr im Tische aufgestellt ist. Das Leuchtgas brennt unter starker Russabscheidung weiter.

Fig. 131.



Ist die Flamme endlich aus Mangel an Chlorgas erloschen, so schüttet man, um die gebildete Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen, etwas Wasser in die Flasche, schwenkt um und giesst die Flüssigkeit auf ein Filter, welches die abgeschiedene Kohle zurückhält. Das klare Filtrat reagirt auf blaues Lakmuspapier stark sauer.

c. Chlor und Grubengas. Von zwei gleich weiten Glascylindern, von welchen der eine genau den doppelten Rauminhalt des anderen besitzt, und die beide mit abgeschliffener Mündung versehen sind, wird der grössere mit trocknem Chlorgas, der kleinere aber mit Grubengas gefüllt. Schliessen die mit Fett bestrichenen Glasplatten die Cylinderöffnungen gut, so kann man die Füllung derselben vor der Vorlesung ausführen.

Zur Ausführung des Versuchs stellt man den das Grubengas enthaltenden Cylinder, noch mit der Glasplatte verschlossen, an einem nicht von directen Sonnenstrahlen beleuchteten Orte verkehrt auf die Glasplatte des Chlorcylinders, zieht beide Platten weg, (siehe bei Fig. 136, S. 193) und lässt die Gase durch Umkehren und Hin- und Herschwenken der fest gegeneinander gepressten Cylinder sich mischen. Nimmt man nun die Cylinder wieder auseinander, nachdem die Glasplatten dazwischen geschoben sind, und bringt eine Flamme an die Mündung der Cylinder Fig. 131 (a. v. S.), so findet die Zersetzung unter schwacher Verpuffung statt. Eine gewaltige rothe Flamme bildet sich und stösst eine dichte, $^1/_2$ m hohe Russwolke aus. Gleichzeitig entsteht in der Regel als Folge der Lufterschütterung im Cylinder ein eigenthümlicher, an die chemische Harmonika erinnernder Ton.

d. Entflammung von Terpentinöl. Aus dickem Filtrirpapier werden 15 bis 20 cm lange Fidibus durch Zusammenlegen der Papierstreifen gefertigt und mittelst Dräthe an Korkscheiben befestigt (s. Fig. 127, S. 183). Etwas Terpentinöl giesst man in eine flache Porcellanschale und tränkt einen solchen Fidibus damit; hierauf wird dieser mittelst Fliesspapier soweit abgetrocknet, dass er wohl noch genügend Terpentinöl eingesaugt enthält, aber äusserlich nicht mehr nass erscheint.

Nun taucht man den Fidibus rasch in eine mit trocknem Chlor gefüllte etwa 1 l haltende Flasche, welche über dem Dunstrohr aufgestellt ist, worauf nach wenigen Augenblicken die Entzündung des Terpentinöls mit Heftigkeit eintritt und dicke schwarze Rauchwolken die Abscheidung der Kohle beweisen.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die Entzündung nicht erfolgt, wenn der Fidibus zu stark mit Terpentinöl beladen oder das Chlor lufthaltig war.

e. Substitution von Wasserstoff durch Chlor in organischen Verbindungen.

Chlorirung des Terpentinöls. Auf eine grosse Anzahl organischer Verbindungen wirkt bekanntlich das Chlor, indem es Wasserstoff substituirt. Bei Terpentinöl lässt sich die Chlorirung in einfacher Weise dadurch kenntlich machen, dass man eine etwa 80 cm lange und 2 cm weite, einerseits zugeschmolzene Glasröhre über Kochsalzlösung, welche sich in einer Glaswanne befindet, zu $^2/_3$ mit Chlorgas füllt und dann 1 bis 2 cbcm Terpentinöl mit Hülfe einer Hakenpipette zu dem Chlorgas aufsteigen lässt. Sofort wird dasselbe absorbirt, das Salzwasser steigt in der Röhre rasch in die Höhe, während die Chlorsubstitutionsproducte, als specifisch schwerer wie Salzwasser, in der Röhre herabsinken. Reicht das Chlorvolum nicht zur Chlorirung aus im Falle etwas zuviel Terpentinöl angewandt wurde, so lässt man nachträglich noch mehr Chlorgas eintreten, bis die Oelschicht herabsinkt.

Auch in der Art kann der Versuch ausgeführt werden, dass man zuerst das Terpentinöl aufsteigen lässt, indem man die Röhre bis auf Fingerbreite mit Salzwasser füllt und dann das Terpentinöl bis zum Rand aufgiesst; mit dem Daumen wird nun die Oeffnung verschlossen und unter Salzwasser abgesperrt. Das Oel steigt sofort in die Höhe. Hierauf lässt man Chlorgas in die Röhre treten; dasselbe wird so lange vollständig absorbirt, als noch Terpentinöl oben schwimmt. Das Chlorirungsproduct, ein weisses Oel, fällt in der Röhre herab (J. Volhard. Augsburger Allgem. Zeitung 1874).

4. Bleichende Wirkung des Chlors.

a. In die Mündung einer mit Chlor gefüllten Flasche gehängte feuchte Streifen blauen Lakmuspapiers werden sofort weiss.

b. Bunte Blumen, vorzugsweise blaue und rothe, ferner bunt bedruckte Kattunstreifen [1]), sowie mit Eisentinte beschriebene Papierblätter und bedrucktes Papier werden mit starkem Draht an eine Korkscheibe befestigt, mit Wasser angefeuchtet und nun in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder gehängt. Fast augenblicklich verschwinden die Farben zum grössten Theil, nur die Druckerschwärze bleibt unverändert, weil sie ihre Farbe der Kohle verdankt, welche von Chlor direct nicht angegriffen wird, wie die Russabscheidung aus den Kohlenwasserstoffen schon zeigte.

c. Dass die Gegenwart von Wasser unentbehrlich ist, wenn das Chlor kräftig bleichen soll, beweist folgender Versuch.

Einen vollkommen trocknen Glascylinder verschliesst man, wie Fig. 132 (a. f. S.) zeigt, mit einem gut passenden Kork, welcher ausser den zu bleichenden, an Draht befestigten Gegenständen (gefärbtem und beschriebenem Papier, gefärbtem und bunt bedrucktem Kattun) noch zwei Glasröhren *a* und *b*, durch welche das Chlorgas ein- und austreten kann, sowie die Röhre *c* trägt, welche mittelst des durch einen Quetschhahn verschlossenen Kautschukschlauchs mit dem Kolben *B* in Verbindung steht. In Letzterem wird Wasser zum Sieden erhitzt, wobei einstweilen der entwickelte Dampf durch *d* entweichen kann, da der hier befindliche Quetschhahn geöffnet ist. Die an dem Draht befestigten gefärbten Gegenstände werden vor der Ausführung des Versuchs im Wasserbad vollständig ausgetrocknet und dann direct aus demselben in den Cylinder gebracht, wenn das Experiment vorgenommen werden soll.

Durch die Röhre *a* leitet man alsdann Chlorgas ein, welches vorher durch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche und durch ein Chlorcalciumrohr hindurchgeleitet wurde, um von aller Feuchtigkeit

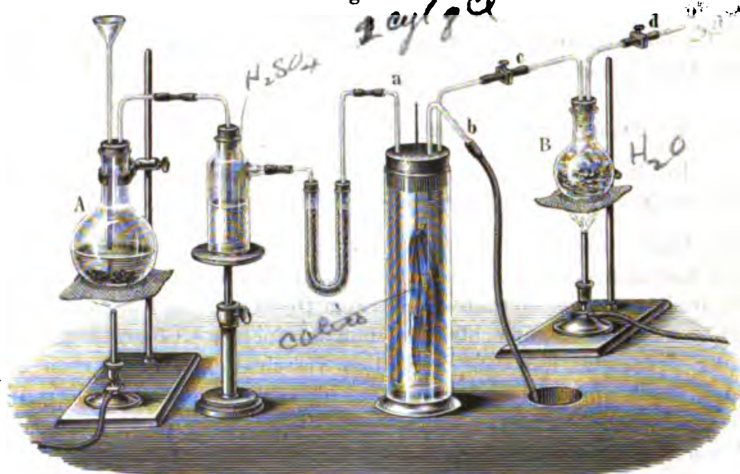
---

[1]) Man benutze nur Stücke von solchem gefärbten Zeug oder Papier, welches bei einem Vorversuch durch Eintauchen in Chlorwasser rasch gebleicht wurde, denn manche Farben (Anilinfarben etc.) werden von Chlor nur wenig angegriffen.

befreit zu sein. Das durch *b* austretende Chlor wird in eine Absorptionsflasche oder in den Abzug geführt.

Wenn die Einwirkung des Chlors einige Zeit gedauert hat und constatirt wurde, dass keine Entfärbung der betreffenden Gegenstände eingetreten ist, so öffnet man den Quetschhahn bei *c*, schliesst erst hierauf

Fig. 132.



den bei *d* und veranlasst somit den Dampf des im Kolben *B* siedenden Wassers in den Cylinder zu treten. Sowie die in Letzterem aufgehängten Zeug- und Papierstreifen feucht werden, tritt sofort die Entfärbung ein.

d. Chlorwasser wirkt eben so bleichend wie das Chlorgas.

Verdünnte Lakmuslösung, Indigolösung werden äusserst leicht entfärbt, ebenso die gewöhnliche Eisentinte. Statt Ihrer kann man dem in einem Kolben befindlichen Wasser eine Spur Gerbsäure und alsdann einige Tropfen Eisenchloridlösung zufügen und erhält so eine leicht zu bleichende schwarze Flüssigkeit. Auch mit frisch bereitetem Blauholzextract gefärbtes Wasser, dessen Farbe durch einige Tropfen Natronlauge noch viel dunkler gemacht werden kann, bleicht sich mit ganz wenig Chlorwasser.

5. Substitution des Sauerstoffs in chemischen Verbindungen durch Chlor.

a. Zersetzung des Wassers durch Chlor.

α. Bei gewöhnlicher Temperatur findet diese Zersetzung besonders unter der Einwirkung des Tages- oder Sonnenlichtes statt.

Mit starkem Chlorwasser füllt man einen $^1/_2$ l fassenden Kolben völlig an und stellt ihn verkehrt in eine Schale mit Chlorwasser.

So vorgerichtet zeige man den Apparat in der Vorlesung und setze

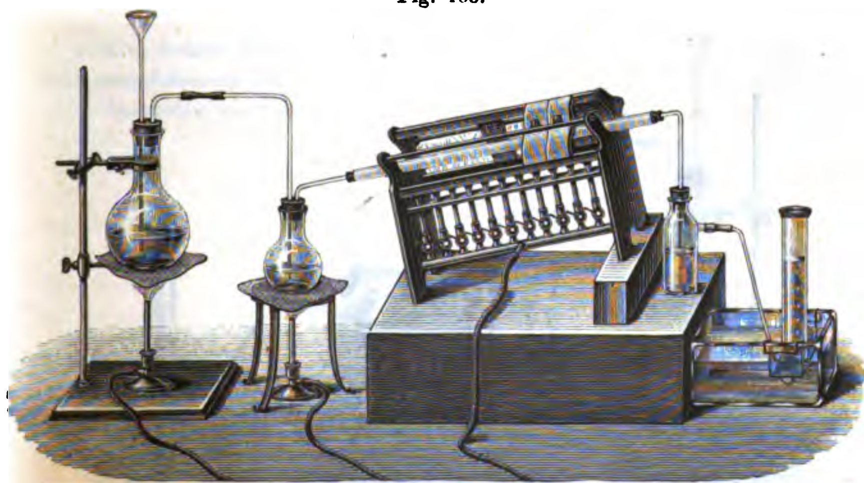
ihn alsdann einige Tage an einen möglichst lange von der Sonne direct beschienenen Ort. Die grüne Farbe des Chlorwassers verschwindet, und es sammelt sich im oberen Theil des Kolbens Sauerstoffgas an. Ist eine genügende Menge desselben vorhanden, so bringt man den Apparat wiederum in die Vorlesung, verschliesse die Oeffnung des Kolbens mit einem Kork oder der Hand und drehe ihn um. Ein glimmendes Hölzchen, welches in den Kolbenhals eingeführt wird, entflammt sich mit hellem Glanz.

Das Wasser des Kolbens und der Schale röthet blaues Lakmuspapier, ein Beweis für die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure.

War die Zersetzung noch nicht beendet, so wird das noch vorhandene freie Chlor den Lakmusstreifen nachträglich noch bleichen, jedenfalls zeigt sich aber vorher sehr deutlich eine energische Röthung desselben.

β. Bei höherer Temperatur tritt die Zersetzung des Wassers sehr rasch ein. Der dazu nöthige Apparat Fig. 133 dient dazu, Chlorgas gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Porcellanröhre zu

Fig. 133.



leiten und die Producte, Chlorwasserstoff und Sauerstoffgas, aufzufangen.

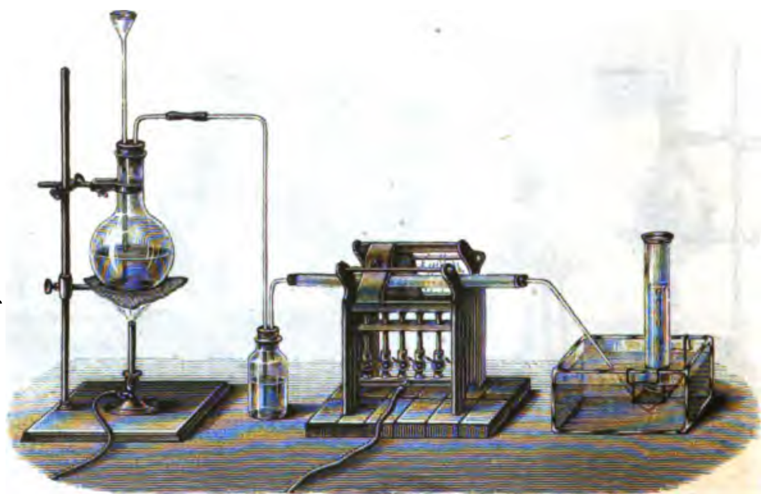
In einem unbedingt mit hohem Trichter- resp. Sicherheitsrohr versehenen Kolben, Fig. 133, wird Chlorgas entwickelt, welches in ein siedendes Wasser enthaltendes Kölbchen eintritt. Das mit Wasserdampf beladene Chlor gelangt nun in eine etwa 30 bis 40 cm lange und 1 bis 1·5 cm weite glasirte Porcellanröhre. Dieselbe ist mit Porcellanstücken gefüllt und wird in dem schief stehenden Lampenofen ohne Rinne durch die directen Flammen zum starken Glühen erhitzt. Die geneigte Lage des Rohres hat den Zweck, das Einfliessen grösserer Mengen unterwegs condensirten Wassers in das glühende Porcellanrohr zu vermeiden.

Am anderen Ende des Letzteren treten die Gase zunächst in eine mit Natronlauge gefüllte Waschflasche, wo Chlorwasserstoff und das noch vorhandene freie Chlorgas zurückgehalten werden, während das Sauerstoffgas durch eine gebogene Glasröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne gelangt.

Erst wenn die Porcellanröhre glüht, erhitzt man das Wasser im Kölbchen zum Sieden und den Chlorentwickelungskolben gelinde. Wenn angenommen werden kann, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat verdrängt ist, fängt man das austretende Gas in Glascylinder auf und beweist das Vorhandensein von Sauerstoffgas mit Hülfe eines glühenden Holzspahns.

Es mag erwähnt werden, dass erst wenn die Operation einige Minuten im Gange ist, reines Sauerstoffgas erhalten wird und man deshalb nicht zu früh den Versuch als misslungen abbrechen darf. Gelangt zu viel Wasser in das Porcellanrohr, so kann momentanes Verstopfen des Apparats eintreten, da das Wasser dem Gasstrom nicht rasch genug

Fig. 134.



zwischen den Porcellanscherben ausweichen kann. In solchem Fall fliesst der Inhalt des Chlorentwickelungskolbens durch die Trichterröhre oben aus. Sollte also die Flüssigkeit in Letzterer eine gefahrdrohende Höhe erreichen, so sind beide Gaslampen sofort zu entfernen, und event. durch momentanes Ablösen des Verbindungsschlauchs zwischen den beiden Kolben ist dem Chlorgas ein Ausweg zu gestatten.

Der Versuch erfordert etwas mehr Zeit und Achtsamkeit, als man ihm vielleicht zu widmen geneigt sein wird.

b. Calciumoxyd und Chlor. Chlorgas, welches eine Schwefelsäuretrockenflasche passirt hat, wird in eine mit erbsengrossen Stückchen von gebranntem Kalk (Wiener Kalk) gefüllte 30 bis 40 cm lange Verbrennungsröhre geleitet, nachdem Letztere im Lampenofen zum schwachen Glühen erhitzt wurde (Fig. 134). Das in reichlicher Menge entweichende Gas ist Sauerstoff und wird in der pneumatischen Wanne in einem Cylinder aufgesammelt, nachdem die Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist.

Das gebildete Chlorcalcium schmilzt schliesslich, wenn der Versuch lange fortgesetzt wird.

§. 4.

Chlorwasserstoff.

1. Bildung desselben.

a. Verbrennung von Wasserstoff in Chlorgas.

Ein weiter Glascylinder wird mit trocknem Chlorgas gefüllt und mit eingefettetem Glasstopfen verschlossen zum Versuch bereit gehalten.

Aus einer vertical abwärts führenden, dann aber unten wieder in

Fig. 135.



die Höhe gebogenen Glasröhre lässt man Wasserstoffgas ausströmen, zündet dasselbe an und taucht es, wie Fig. 135 versinnlicht, in den mit Chlor gefüllten Cylinder. Das Wasserstoffgas brennt mit fahler Flamme

weiter und es entsteigen der Oeffnung des Cylinders, weisse, blaues Lakmuspapier röthende Dämpfe von Chlorwasserstoff.

b. Verbrennung von Chlor in Wasserstoffgas. Ein mehrere Liter fassender Glascylinder wird über Wasser vollständig mit Wasserstoffgas gefüllt und bleibt in der Wanne bis zum Gebrauche stehen.

Das in einem Kolben in ziemlich starkem Strom sich entwickelnde Chlorgas lässt man durch eine vertical aufwärts gerichtete, oben gerade abgeschnittene Glasröhre in die Luft treten; hebt dann den Wasserstoffcylinder ein wenig aus dem Wasser, entzündet das Gas und stülpt nun langsam den Cylinder — ohne ihn umzudrehen — über die Röhre, aus welcher das Chlor austritt, Fig. 136. Im Momente, in dem das Chlor durch die Flamme des brennenden Wasserstoffs tritt, entzündet es sich und brennt dann, in den oberen Theil der Wasserstoffatmosphäre geführt, einige Zeit weiter. Hebt man den Cylinder weg, sobald das Chlorgas erloschen ist, so kann man zeigen, dass das Wasser, mit welchem er ausgespült wird, saure Reaction besitzt. Anderenfalls würde das vorwaltende Chlor bleichend wirken.

Fig. 136.



Sollte durch Zufall der Chlorstrom sich nicht entzündet haben oder etwa durch Einknicken einer Kautschukverbindung momentan unterbrochen worden und die Chlorflamme erloschen sein, so muss der Wasserstoffcylinder sofort entfernt werden, damit sich keine grössere Menge explosibles Chlorknallgas bilden kann.

In der beschriebenen Weise ausgeführt ist der Versuch vollständig gefahrlos.

c. Chlorknallgas.

α. Entzündung der gemischten Gase durch eine Flamme. Von zwei gleich grossen, höchstens $^1/_2$ l fassenden, nicht zu engen und oben abgeschliffenen Glascylindern wird der eine auf trocknem Wege mit Chlorgas, der andere ebenso oder über Wasser vollständig mit Wasserstoffgas gefüllt und (Letzterer umgekehrt) mit eingefetteten Glasplatten verschlossen zum Gebrauche aufbewahrt.

Bei der Ausführung des Versuchs wird an einem, dem hellen Tageslicht möglichst wenig ausgesetzten Orte des Saales, der Wasserstoffcylinder mit der Mündung nach unten auf den Chlorcylinder gestellt, wie Fig. 136 zeigt. Dann zieht man die beiden Glasplatten vorsichtig weg und dreht die Cylinder in der Weise um, dass der Wasserstoffcylinder unten und der andere oben zu stehen kommt. Hierdurch mischen sich beide Gase innig mit einander und das Gemenge entzündet sich nunmehr, wenn man die Mündungen der Cylinder einer Flamme nähert [1]), unter Verpuffung;

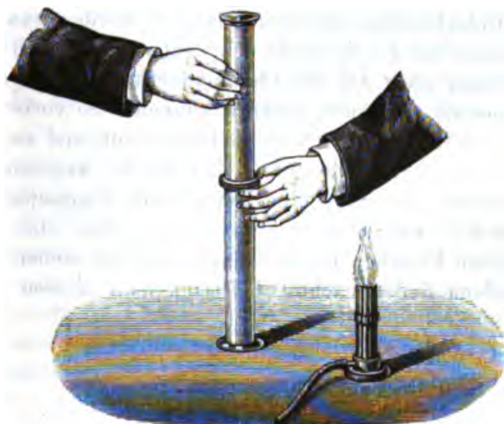
---

[1]) Das vorherige Umwickeln der Hände oder der Cylinder mit einem Tuch wird nicht als völlig überflüssige Vorsichtsmassregel anzusehen sein.

das Product, Chlorwasserstoffgas, bildet an der feuchten Luft sofort dichte weisse Dämpfe.

Auch in der Weise kann verfahren werden, dass man starke, runde Medicingläser, sogenannte Rollgläser, von 300 bis 400 cbcm Inhalt durch Eingiessen von Wasser in zwei gleiche Theile theilt und als Marke aussen einen Oelfarbstrich zieht. Das Theilen geschieht in der Art, dass man das Glas ganz mit Wasser anfüllt, seinen Inhalt in einen in Cubikcentimeter getheilten Messcylinder giesst und den Wasserstand abliest. Die Hälfte

Fig. 136.



des Wassers wird dann in das Glas zurückgegossen und in der Höhe seines Niveaus der Markstrich angebracht.

Solcher Gläschen richtet man sich mehrere vor und füllt sie über concentrirtem Salzwasser zur Hälfte — also bis zur Marke — mit Chlorgas; bringt dann die Wanne sammt den verkorkten Glasfläschchen in einen dunkeln, nur durch Lampenlicht erleuchteten Raum und füllt das Wasserstoffgas zu. Die wohl verkorkten Fläschchen werden mit einem Tuch bedeckt und vor Licht geschützt in einem Kasten aufbewahrt.

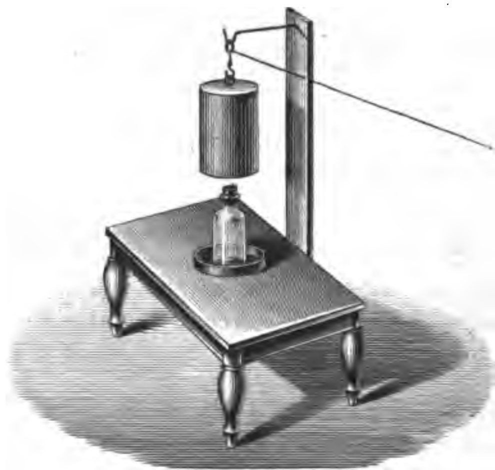
In der Vorlesung nimmt man ein solches Fläschchen unter dem Tuch heraus, wickelt es sofort und vorsichtig vollständig in ein starkes Handtuch ein, so dass nur noch die Mündung hervorsieht. Sobald der Kork entfernt ist, wird augenblicklich eine an langem Drath befestigte Wachskerze der Mündung genähert. Es erfolgt eine sehr heftige Explosion, welche häufig das Fläschchen im Tuch in feines Glaspulver zertrümmert. So ausgeführt ist der Versuch ganz gefahrlos; es sind keine zu grossen Gefässe zu verwenden und das Einwickeln in ein starkes Tuch darf durchaus nicht vergessen werden. Auch richte man den Hals des Fläschchens im Moment des Entzündens nicht nach Personen.

β. Entzündung des gemischten Chlorknallgases durch das Sonnenlicht. Man füllt mehrere 1/2 bis 1 l haltende, sehr dünnwandige Medicinflaschen von weissem Glas genau wie oben beschrieben über concentrirtem Salzwasser zur Hälfte mit Chlor und hierauf bei Lampenlicht mit Wasserstoffgas. Auch die Füllung mit Chlor darf nicht bei sehr hellem Tageslicht ausgeführt werden, weil das Chlor sonst theilweise in einen so activen Zustand versetzt wird, dass es sich später, selbst im Dunkeln, allmählig mit dem Wasserstoff vereinigt und so eine Explosion im Sonnenlicht nicht mehr mit vollkommener Sicherheit erwartet werden kann.

Die mit Chlorknallgas gefüllten Flaschen werden nun stets im verdunkelten Zimmer bei Lampenlicht sehr gut verkorkt und die Korke mit Draht oder Schnur nach Art des Champagnerknotens vollständig festgebunden, so dass sie sich nicht lockern können. So vorbereitet bewahrt man die Flaschen in einem verdeckten Kasten auf, und zwar derart, dass unberufene Hände nicht etwa zufällig den Deckel wegziehen können.

Man verschafft sich dann eine hohe, runde Pappschachtel mit übergreifendem Deckel, welche so gross sein muss, dass eine der mit Chlorknallgas gefüllten Flaschen bequem darin aufrecht stehen kann. In die Mitte des Bodens der Schachtel befestigt man aussen einen kleinen

Fig. 137.



Drahtring und trifft das Arrangement in der Weise (Fig. 137), dass man die Schachtel verkehrt, also mit dem Deckel nach unten, an einem der directen Sonne ausgesetzten Platze des Hofes auf ein kleines Tischchen stellen lässt, an dessen einer Seite sich ein galgenartig zusammengesetztes Gestell befindet, welches gleichfalls einen Messingring trägt. Eine lange Schnur wird durch Letzteren durchgeschoben und mittelst eines Hakens

in den Ring der Schachtel eingehängt. Von einem entfernten Standpunkt aus zieht man an der Schnur und es muss sich dann die Schachtel mit Leichtigkeit in die Höhe heben lassen, während der Deckel ruhig liegen bleibt. Aus diesem Grunde darf Derselbe nicht fest anschliessen, sondern muss sehr weit sein, so dass die Schachtel ganz frei darin bewegt werden kann.

Zur Ausführung des Experiments selbst stellt man im dunkeln Zimmer eine der mit Chlorknallgas gefüllten Flaschen in den Deckel der Schachtel, stülpt letztere über die Flasche und trägt sie dann in den Hof. Es kommt darauf an, dass sich der Schachtelring genau unter dem Ringe des Galgens befindet, damit die Schachtel ruhig und gerade in die Höhe gehoben wird, ohne dass die Flasche umfällt. Ist die Schachtel richtig placirt, so geht man in genügende Entfernung zurück und zieht langsam an der Schnur. Sobald die Flasche vom Sonnenlicht getroffen wird, erfolgt Explosion und Zertrümmerung, wenn die Glaswände dünn genug waren und der Kork nicht nachgab.

Will man den Versuch wiederholen, oder gelang er nicht in der gewünschten Weise, so hakt man die Schachtel von der Schnur los, und stellt im dunkeln Zimmer eine andere Knallgasflasche hinein.

Einfacher lässt sich auch in der Weise verfahren, dass man eine in ein Tuch locker eingehüllte Chlorknallgasflasche zum Fenster hinaus hoch in die Luft wirft. Beim Herabfallen faltet sich das Tuch auseinander, die Flasche wird von den Sonnenstrahlen getroffen und explodirt. Man sehe sich aber vor, dass dies nicht zum Schaden der Fensterscheiben zu früh eintritt. Nicht immer wickelt sich das Tuch in der Luft auf, sondern umhüllt zuweilen die Flasche auch beim Herabfallen; sie explodirt dann nicht, zerbricht aber.

γ. **Electrolytisch entwickeltes Chlorknallgas. Darstellung des Knallgases und Einfüllen desselben in Glaskugeln.** Das durch Electrolyse der Salzsäure gewonnene Chlorknallgas ist gegen Lichtstrahlen viel empfindlicher wie das durch Mischen der einzelnen Gase erzeugte, und eignet sich deshalb vorzugsweise zu den Versuchen über die chemische Wirkung verschieden farbiger Lichtstrahlen. Hierzu ist es wünschenswerth, das Knallgas in einzelne kleine Kugeln gefüllt verwenden zu können.

Als Entwickelungsvorrichtung kann — da Korkverschluss zu vermeiden ist — der auch zur Electrolyse des Wassers verwendete Apparat Fig. 138 (a. f. S.) dienen, wobei das innere Gefäss fast ganz mit roher concentrirter Salzsäure gefüllt wird. Weil sich Letztere bei der Electrolyse erhitzt, so muss in den Raum zwischen dem inneren Gefäss und dem äusseren Cylinder kaltes Wasser gegossen werden, da sonst viel Chlorwasserstoffgas abdunsten würde. Der Trichter kann mit etwas Wasser oder Salzsäure gefüllt werden, während man die kleinen Kugeln der Gasleitungsröhre entweder leer lässt, oder nur ganz wenig starkes Chlorwasser in dieselben bringt.

Getrocknet darf das Gas nicht werden, weil es sonst viel von seiner Lichtempfindlichkeit verliert.

An das freie Ende der Gasleitungsröhre wird nun mittelst eines dünnen, reinen Kautschukschlauchs die erste zu füllende Glaskugel angehängt, nachdem vorher noch ein gut schliessender Schraubquetschhahn, Fig. 139, über den Schlauch geschoben war.

Fig. 138.



Die Kugeln besitzen einen Durchmesser von etwa 3 bis 4 cm und dürfen nur von sehr dünnem Glas sein.

An zwei gegenüberstehenden Punkten sind ungefähr 4 cm lange Glasröhren stehen geblieben.

Ist die erste Kugel an den Schlauch geschoben, so heftet man an ihre andere Röhre ein 7 bis 8 cm langes Schlauchstück, schiebt zwei Quetschhähne der genannten Art über dasselbe und fügt nun die zweite Kugel an u. s. f. Die letzte Kugel verbindet man durch einen Schlauch (und darüber geschobenen Quetschhahn) mit einem Absorptionsthurm, welcher mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält [1]), oder man leitet das austretende Gas in einen gutziehenden Abzug, sorgt aber dafür, dass es nirgends, so lange es noch nicht seines Chlors beraubt ist, von dem hellen Tageslicht getroffen wird, weil sonst die Entzündung zurückschlagen und den ganzen Apparat zertrümmern würde.

Fig. 139.



Das Arrangement der ganzen Vorrichtung zeigt Fig. 140.

Zwei bis drei Stunden vor der Vorlesung, in welcher die Knallgaskugeln gebraucht werden sollen, verdunkelt man das Zimmer vollständig und lässt es nur durch eine Kerzenflamme schwach erleuchten; dann verbindet man die weit von einander abstehenden Platinplatten [2]) des Apparats mit der Batterie (etwa 4 mittelgrosse Bunsen'sche Elemente) und lässt während einer Stunde bei geöffneten Hähnen das Knallgas sämmtliche Kugeln durchstreichen. Anfangs enthält das Gas noch viel zu wenig Chlor, weil dieses vom Wasser der Salzsäure zum Theil absorbirt wird; ist die Säure indess damit gesättigt, so besitzt das Gasgemisch

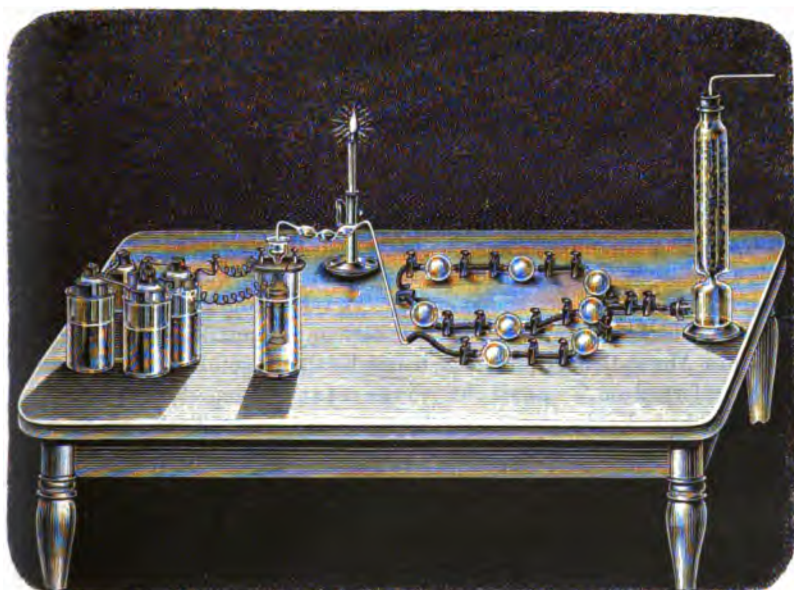
[1]) Bei Anwendung eines Absorptionsthurmes empfiehlt es sich, zwischen diesem und der letzten Kugel zwei Quetschhähne einzuschalten, damit bei Wegnahme der letzten Kugel das im unteren Theil des Thurmes enthaltene Gas nicht die Luft verdirbt, sondern zurückgehalten werden kann.

[2]) Mitunter sind Explosionen des Apparats dadurch vorgekommen, dass die oft leicht beweglichen Platinplatten, sei es über oder in der Salzsäure, sich direct berührten, wodurch die Dräthe heiss wurden und so das gebildete Chlorknallgas entzündeten.

dann die richtige Zusammensetzung. Aus diesem Grunde verwende man nicht übermässig viel Salzsäure; ist das Gefäss etwas gross, so kann sein Fassungsvermögen durch Einbringen von Glasstücken verringert werden.

Nach einer Stunde schliesst man die Quetschhähne hinter der letzten Kugel, indem man gleichzeitig den electrischen Strom unterbrechen lässt. Hierauf schraubt man auch die beiden Hähne zwischen der letzten und zweitletzten Kugel möglichst nahe an den Glasröhren zu, schneidet dann den Schlauch in der Mitte zwischen beiden Quetschhähnen entzwei und schiebt in das Schlauchstück der letzten Kugel ein gut

Fig. 140.



passendes Glasstäbchen. Auch an der anderen Seite der Kugel schneidet man den Schlauch jenseits des verschlossenen Hahns ab und schiebt auch hier ein Glasstäbchen ein. Jetzt öffnet man beide Quetschhähne und nimmt sie weg.

Die so für sich erhaltene Probekugel legt man in einen Kasten und lässt sie in einem anderen Zimmer in der später zu beschreibenden Laterne durch die blaue Scheibe von dem Licht des brennenden Magnesiumpulvers bestrahlen (siehe weiter unten) oder man hält sie bei hellem Wetter mit der gut behandschuhten Hand an der einen Röhre rasch zum Fenster hinaus, während man selbst durch das nur wenig geöffnete Fenster vor den Glassplittern gesichert ist. Bei nur einigermaassen hellem Himmel muss die Kugel sofort explodiren. Tritt bei diesem Probeversuch in der That Explosion ein, so sind auch alle übrigen Kugeln richtig gefüllt. Findet die Explosion dagegen nicht statt, so

verbindet man das Schlauchende der früher zweitletzten, jetzt aber letzten Kugel mit dem Absorptionsthurme und öffnet die noch geschlossenen Quetschhähne erst dann, wenn der electrische Strom wieder im Gange ist. Nach einer viertel Stunde verfährt man nochmals wie eben angegeben wurde. In der Regel wird schon die erste Probekugel explodiren. Sind die Kugeln somit richtig gefüllt, dann schmilzt man Wachs in einem tiefen Porcellantiegel und trägt diesen sammt eingetauchtem Pinselchen in das dunkle Zimmer. Dort schliesst man nun — natürlich nach Unterbrechung des electrischen Stroms — sämmtliche Quetschhähne möglichst dicht bei ihren resp. Kugelröhrchen und beginnt nun am hinteren Ende der Kugelreihe mit dem Abschneiden der Schlauchstücke und Einschieben der Glasstäbchen. Ist das Stäbchen eingeschoben, wobei zu beachten ist, dass es möglichst wenig Luft, die in den Schlauchstücken enthalten ist, mit einschliesst [1]), so taucht man das Schlauchstück sammt Glasstab in das geschmolzene Wachs. Dann nimmt man den Quetschhahn weg und bestreicht auch den von ihm gequetschten und mitunter etwas verletzten Theil des Schlauchs bis über die Glasröhre herauf mit Wachs. So wird mit sämmtlichen Kugeln verfahren; sie werden dann mit einem Tuch bedeckt und in einem zu schliessenden Kasten bis zum Gebrauch sicher aufbewahrt. Bei 6 bis 8 Kugeln ist die ganze Arbeit des Verschliessens in etwa 10 Minuten ausgeführt. Es muss wohl beachtet werden, dass der Zerlegungsapparat, event. auch ein Theil des Absorptionsgefässes, noch mit Knallgas gefüllt ist und deshalb nicht sofort dem Tageslicht ausgesetzt werden darf.

Man bedecke die genannten Apparate mit einem Tuch, trage sie in den Keller oder an sonst einen dunkeln Ort und nehme hier die verschliessenden Korke weg.

Explodirenlassen der mit electrolytisch dargestelltem Chlorknallgas gefüllten Kugeln.

Durch directes Sonnen- oder Tageslicht. Wenn directe Sonnenstrahlen zur Vorlesungszeit den Experimentirtisch treffen, so ist dies am bequemsten, anderenfalls lässt man, wenn möglich, von aussen mit Hülfe eines Spiegels Sonnenstrahlen auf den Tisch reflectiren, stellt an den beleuchteten Platz eine etwas grosse starkwandige Glasglocke mit der Mündung nach unten und deckt eine Kappe von Pappendeckel darüber. Hierauf legt man eine der Knallgaskugeln, welche von einem Tuch bedeckt ist, unter die Glocke, zieht das Tuch wieder weg und nimmt dann auch die Kappe ab. Augenblicklich explodirt die Kugel, aber ganz ungefährlich, da die Splitter von der bedeckenden Glasglocke zurückgehalten werden.

Auch in der Weise lässt sich eine Knallgaskugel durch das Sonnenlicht zur Explosion bringen, dass man sie von einem schattigen Ort aus

[1]) Man quetscht den Schlauch mit den Fingern der linken Hand zusammen, ehe man an dieser Stelle durchschneidet und schiebt das Glasstäbchen durch die meistens noch vom Schnitt her zusammengeklebte Schlauchöffnung.

— — etwa zum Fenster hinaus — bis in die von der Sonne beschienene Luft in die Höhe wirft.

Steht kein directes Sonnenlicht zur Verfügung, so kann man bei einigermaassen heller Tagesbeleuchtung eine jener Kugeln einfach dadurch zur Explosion bringen, dass man sie mit dick behandschuhter Hand geradezu durch das wenig geöffnete Fenster ins Freie hält. Dabei ist aber die Vorsicht zu gebrauchen, dass man die Kugel, welche an der einen Röhre gefasst wird, so richtet, dass das andere Röhrenende durch die Explosion nicht nach der Fensterscheibe, sondern nach aussen hin weg geschleudert wird.

Explosion durch Magnesiumlicht. Ist das Tageslicht zu schwach, um die Ausführung einer der angegebenen Versuche zu ermöglichen, so nehme man die Explosion gerade wie oben beschrieben unter einer hohen starkwandigen Glasglocke vor, stecke aber die Kugel auf ein enghalsiges Fläschchen und halte ausserhalb der bedeckenden Glocke ziemlich nahe an deren Wandung einen brennenden Magnesiumdrath. Magnesiumband oder mehrere zusammengedrehte Dräthe liefern intensiveres Licht, als ein dünner Drath allein, welcher mitunter nur sehr schwache Explosion hervorruft, welcher die Kugelwände wiederstehen.

Ganz unfehlbar wirkt jedoch Magnesiumpulver, welches jetzt überall im Handel zu finden ist. Man füllt etwas Magnesiumpulver in eine federkielweite Glasröhre, stellt einen kräftigen Dreibrenner neben das Gefäss, welches die Knallgaskugel bedeckt und schüttet nun schief von oben herab das Magnesiumpulver in die Flamme, etwa in der Höhe der auf ein Fläschchen gesteckten Kugel. Der äusserst intensive Magnesiumblitz verursacht stets heftige Explosion.

Auch die Flamme des in Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs bewirkt das Explodiren der Chlorknallgaskugeln. Die betreffenden Vorrichtungen siehe bei Schwefelkohlenstoff. Die Anwendung brennenden Magnesiums ist aber bei Weitem bequemer.

Sind die Wände der Kugel etwas stark, so ereignet es sich oft, dass nur die Kautschukröhrchen oder die Glasstäbchen allein weggeschleudert werden, ohne dass die Kugel zerplatzt. Der Knall ist aber dann doch kaum weniger heftig.

Chemische Wirkung verschiedenfarbiger Lichtstrahlen. Zum Beweiss, dass die chemisch kräftigsten Strahlen nicht zugleich die hellsten sind, und dass blaue und violette Strahlen bei Weitem energischer die Vereinigung des Chlors mit Wasserstoffgas bewirken, als gelbes oder rothes Licht, lassen sich sehr interessante Versuche anstellen.

Man bedient sich dabei verschieden gefärbter Glasscheiben oder Glascylinder, welche die ihrer Farbe entsprechenden Strahlen des weissen Lichts durchlassen, die übrigen aber absorbiren.

Fig. 141 (a. f. S.) zeigt einen 20 bis 30 cm hohen und breiten Kasten, dessen Wände von gefärbten Glasscheiben gebildet sind. Ein nur lose

aufzulegender Holzdeckel verschliesst die obere Oeffnung dieser bunten Laterne. Als Scheiben wähle man ungefärbtes, dunkel gelbes, rothes und königsblaues (Kobalt-) Glas. Auf den Boden der Laterne, nicht zu weit von der entsprechenden Scheibe, wird ein enghalsiges Fläschchen von solcher Höhe gestellt, dass die alsdann auf dasselbe gesteckte Knallgaskugel etwa in der Mitte der Scheibe erscheint.

Fig. 141.



Steht Sonne zur Verfügung, so kann man, ehe die Kugel von oben eingesetzt wurde, mit Hülfe eines Spiegels ein Strahlenbündel so in die Laterne reflectiren, dass die Mitte der Scheibe vorzugsweise beleuchtet wird. Dann stellt man einen Schirm vor die Laterne, welcher die Strahlen abhält, setzt die in ein Tuch gehüllte Knallgaskugel durch die obere Oeffnung der Laterne ein, nimmt dann das Tuch weg, und legt den Holzdeckel auf. Wird nun der Schirm entfernt, so fallen die Strahlen direct auf die Kugel.

Ist man genöthigt, Magnesium zu verwenden, so hält man das brennende Magnesiumband oder zwei bis drei zusammengewundene Dräthe mit einer Zange an die äussere Seite der betreffenden Scheibe, in der Höhe der Knallgaskugel. Bei Magnesiumpulver, welches sehr zu empfehlen ist, stellt man den Dreibrenner an die Glasscheibe und verursacht durch das stossartige Einstreuen des Pulvers in die Flamme (s. oben) in der Höhe der Knallgaskugel einen kräftigen Blitz, der nicht allzurasch erlöschen darf.

Zunächst ist wohl die Explosion durch weisses Licht zu zeigen, indem man die ungefärbte Scheibe zwischen Kugel und Lichtquelle bringt. Dann lege man eine neue Kugel ein (nachdem event. das Sonnenlicht durch den Schirm abgehalten wurde), dreht die Laterne so, dass nun die gelbe Scheibe der Lichtquelle zugekehrt ist, und lässt nun die Sonnenstrahlen oder das Magnesiumlicht einfallen. Es darf keine Explosion eintreten. Ist die gelbe Glasscheibe zu hell, so kann bei Anwendung von Sonne oder Magnesiumblitz leicht dennoch Explosion stattfinden, weshalb man sich vorher von der richtigen Wahl gerade der gelben Scheibe besonders überzeugen muss. Findet man kein Glas, das dunkel genug wäre, so geben mehrere übereinandergelegte Scheiben von hellerer Farbe denselben Effect.

Bei Bestrahlung einer neuen Chlorknallgaskugel mit rothem Licht tritt ebenfalls keine Explosion ein.

Eine vierte Kugel, welche durch die blaue Scheibe beleuchtet wird,

zerspringt mit lautem Knall. Die dem gelben Licht ausgesetzt gewesene Kugel, so wie die durch die rothe Scheibe beleuchtete werden bei der Bestrahlung durch das blaue Glas in vielen Fällen noch zur Explosion gebracht, vorausgesetzt dass die gelbe und rothe Scheibe nicht zu viel Licht durchliessen und die Lichtquelle nicht allzu intensiv und nur kurze Zeit wirkte. Anderenfalls ist bereits ein grosser Theil, wenn nicht alles, Chlorknallgas allmälig in Chlorwasserstoffgas übergegangen. Eine Kugel, welche zuerst durch die gelbe und dann durch die rothe Scheibe beleuchtet wurde, explodirt öfter bei der Bestrahlung mit blauem Licht nicht mehr; übrigens hängt dies von der Farbe der Scheibe und der Dauer der Lichteinwirkung ab und muss durch den Versuch ausprobirt werden.

Statt der Laterne kann man sich auch als einfacherer Vorrichtung (Herr Professor Volhard pflegte dieselbe zu verwenden) eines Holzkastens bedienen, in dessen eine Seitenwand eine grössere Oeffnung geschnitten ist. Letztere wird nun nach der Reihe mit der weissen, gelben, rothen oder blauen Scheibe verschlossen und die Belichtung der von oben eingesetzten Kugel vorgenommen, nachdem der Deckel wiederum aufgelegt worden ist.

Geheimrath Bunsen bedient sich in seinen Vorlesungen statt der Laterne starkwandiger Cylinder von gefärbtem Glas, deren oberes, offenes Ende durch einen Deckel aus Eisenblech geschlossen werden kann, an dessen unterer Seite die Kugel aufgehängt wird. Damit Letztere bei dem Aufsetzen des Deckels nicht von Licht getroffen wird, fügt man an den Deckel einen weiten Eisenblechcylinder, welcher den Glascylinder wie ein Mantel umgiebt, vermöge eines einfachen Bajonettverschlusses aber für sich allein, ohne den Deckel, wieder abgezogen werden kann, sobald die Belichtung ausgeführt werden soll.

2. Darstellung des Chlorwasserstoffgases.

a. Aus Kochsalz und Schwefelsäure. In einem geräumigen Kolben, Fig. 142 (a. f. S.), welcher mit einer hohen [1]) Trichterröhre versehen ist, erwärmt man etwa 60 g Kochsalz mit 90 g concentrirter englischer Schwefelsäure, welche vorher mit 30 cbcm Wasser vermischt worden war. Das sich zuerst entwickelnde, lufthaltige Gas leitet man in den Abzug oder in einen mit nassem Bimsstein gefüllten Absorptionsthurm. Sehr zweckmässig ist es, das untere Ende der Trichterröhre in ein kurzes Präparatengläschen zu schieben, damit die Oeffnung der Röhre nicht durch Salzmasse verstopft wird.

b. Aus roher Salzsäure des Handels. Hierzu eignet sich der Apparat, Fig. 143 (a. f. S.), welcher schon bei der Ammoniakgewinnung Anwendung fand.

---

1) Des starken Quecksilberdrucks halber, wenn das Gas über Quecksilber aufgefangen werden soll.

In dem mit langer Trichterröhre versehenen Kolben wird die Salzsäure zum schwachen Sieden erhitzt, wodurch das sich entwickelnde Chlorwasserstoffgas genöthigt wird, die Trockenflasche zu passiren, deren mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke alle Feuchtigkeit des Gases zurückhalten.

Fig. 142.

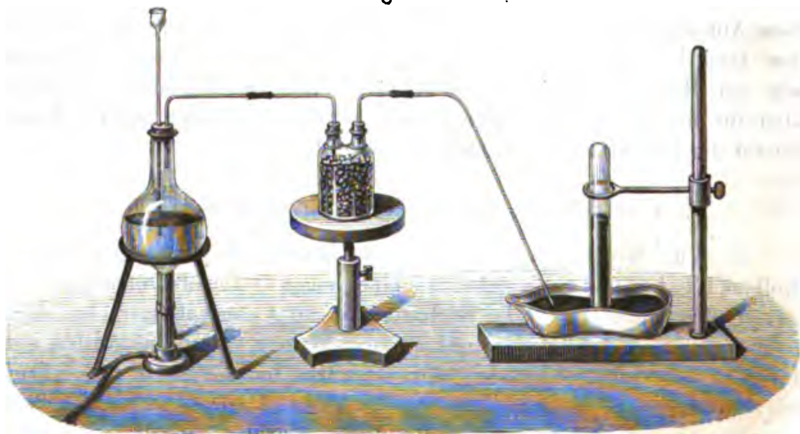


Das zuerst austretende Gas ist lufthaltig und wird wie oben angegeben entfernt.

3. Auffangen des Gases.

a. Ueber Quecksilber siehe die Fig. 143. Des starken Quecksilberdrucks halber, welcher in der Wanne überwunden werden muss, sind hohe Trichterröhren und gut schliessende und festsitzende Kork- oder Kautschukstopfen nöthig.

Fig. 143.

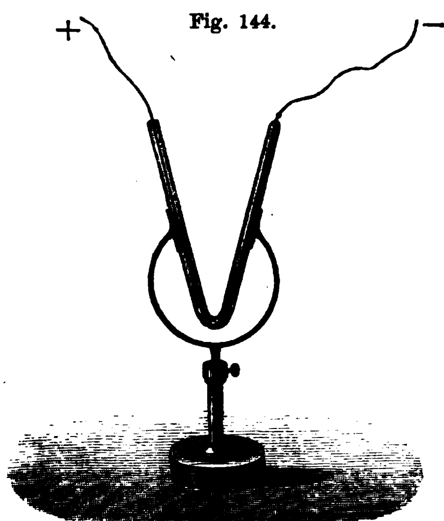


b. Durch Verdrängung der Luft. Das hohe specifische Gewicht des Chlorwasserstoffgases erlaubt dasselbe ebenso wie das Chlorgas einfach in der Weise aufzusammeln, dass man das Gas bis auf den Boden der trocknen Flaschen oder Cylinder leitet. Der Gasstrom darf nicht zu schwach sein, sonst erhält man kein luftfreies Gas. Dass das betreffende Gefäss mit Chlorwasserstoff erfüllt ist, zeigt das sofortige Erlöschen eines brennenden Spahns, welcher der Mündung des Gefässes genähert wird.

4. Versuche über die qualitative Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs.

a. Qualitative Electrolyse der Salzsäure. Der Versuch wird ganz analog der Zerlegung der concentrirten Ammoniakflüssigkeit durch den galvanischen Strom ausgeführt, und der nämliche Apparat hierzu benutzt. In die V-Röhre, Fig. 144, bringt man durch etwas Indigolösung blau gefärbte Salzsäure von etwa 1·1 specif. Gew., so dass der geschlossene Schenkel völlig, der offene aber nur zur Hälfte angefüllt ist und lässt dann den Strom von etwa 3 bis 4 Bunsen'schen Elementen zunächst in der Richtung durchgehen, dass der positive Pol (Kohlenpol) mit der Platinplatte des offenen Röhrenschenkels in Verbindung steht. In diesem Schenkel wird in Folge des Auftretens von freiem Chlor der Indigo entfärbt, während die Flüssigkeit des geschlossenen Schenkels, in welchem sich Wasserstoffgas ansammelt, ihre blaue Farbe behält.

Fig. 144.



Hat sich eine genügende Menge Gas gesammelt, so wird der Strom unterbrochen, der offene Röhrenschenkel völlig mit Salzsäure angefüllt und mit dem Daumen verschlossen. Durch Neigen der V-Röhre lässt man das Wasserstoffgas in den ursprünglich offenen Schenkel übertreten, entzündet es durch einen brennenden Holzspahn und charakterisirt es so als Wasserstoffgas.

Hierauf wird, nachdem der geschlossene Röhrenschenkel wieder völlig mit Säure gefüllt ist, der Versuch mit gewechselten Poldräthen wiederholt. Es sammelt sich, wenn der Indigo zerstört ist, das Chlor als gelbgrünes Gas allmälig im geschlossenen Schenkel, doch bedarf dieser Versuch etwas längerer Zeit, je nach der Stärke der Batterie natürlich, weil die Säure sich zunächst mit Chlor sättigen muss, ehe dieses als Gas unabsorbirt abgeschieden wird.

b. Zerlegung des Chlorwasserstoffs durch Kalium und Natrium.

α. Ein bohnengrosses Stückchen Kalium wird in einer Kugelröhre erhitzt, durch welche trocknes Chlorwasserstoffgas strömt. Das Metall überzieht sich mit einer weissen Salzkruste, schmilzt und entzündet sich

schliesslich. Den austretenden Wasserstoff entzündet man an dem zu einer offenen Spitze ausgezogenen, freien Ende der Kugelröhre. Das Gas brennt wegen beigemengten Chlorkaliums mit violetter Flamme.

β. Trocknes Chlorwasserstoffgas leitet man in nicht zu raschem Strom durch eine weite Glasröhre in ein mit Natriumamalgam (1 Thl. Natrium auf 200 Thle. Quecksilber [1]) gefülltes Fläschchen, Fig. 145.

Fig. 145.



Das austretende Gas kann direct entzündet werden, es ist Wasserstoff. Wegen des zu überwindenden starken Quecksilberdrucks muss der Chlorwasserstoffentwickelungskolben mit einer genügend hohen Trichterröhre versehen sein.

5. Versuche über die quantitative Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs.

a. Volumetrische Zersetzung des Chlorwasserstoffgases durch Natriumamalgam. Eine U-förmig gebogene, auf einem Stativ befestigte Röhre, Fig. 146, welche im ganzen etwa 50 cm lang und 1·5 cm weit ist, besitzt an einem Ende einen Glashahn, während das andere völlig offen ist. Etwas über der Biegung findet sich eine Ansatzröhre mit Glashahn angebracht, welcher auch durch eine Kautschukröhre nebst Quetschhahn ersetzt werden könnte.

Bei geschlossenem Quetschhahn, aber geöffnetem oberem Hahn wird der Apparat vollständig mit Quecksilber gefüllt. Hierauf schliesst man

---

[1]) Bezüglich der Bereitung siehe bei Natrium.

den oberen Hahn und lässt durch den unteren soviel Quecksilber ausfliessen, dass sein Niveau das Ansatzrohr erreicht.

Ein Apparat, welcher (durch mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke) wohlgetrocknetes Salzsäuregas liefert, wird nun mit einer langen Glasröhre verbunden, deren offenes Ende ein etwa 5 cm langes Stück Kautschukschlauch trägt. Wenn der Salzsäuregasstrom alle Luft ausgetrieben hat, führt man langsam die Röhre in den offenen Schenkel der U-Röhre so tief ein, dass die Gasblasen aus dem sich umbiegenden Kautschukschlauch in den geschlossenen Schenkel treten. Vor der Ausführung dieses Versuchs muss man sich jedenfalls überzeugt haben, dass der Kautschukschlauch bezüglich seiner Dicke etc. richtig gewählt ist und durch das Quecksilber in den geschlossenen Schenkel hinübergeschoben werden kann, ohne sich zu knicken.

Fig. 146.



Ist das untere Ende der Glasröhre ganz wenig aufwärts gebogen, so erleichtert dies jene Manipulation sehr wesentlich.

Wenn ein genügendes Gasquantum eingetreten, d. h. die Röhre etwas über die Hälfte gefüllt ist, so entfernt man die Zuleitungsröhre rasch, giesst soviel Quecksilber in den offenen Schenkel, dass das Niveau in beiden Schenkeln gleich hoch steht und bezeichnet den das Gas erfüllenden Raum mit einem Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt).

Der leere Raum des offenen Schenkels wird nun mit Natriumamalgam [1]) (1 Thl. Natrium auf 200 Thle. Quecksilber) vollständig angefüllt und die Mündung mit einem Korkstopfen geschlossen, so dass sich keine Luft unter demselben befindet. Durch Neigen des Apparats lässt man das Chlorwasserstoffgas zu dem Amalgam herübertreten und bewirkt durch vorsichtiges Schütteln die vollständige Zersetzung des Gases. Dann wird Letzteres sämmtlich wieder in den geschlossenen Schenkel herübergebracht.

Nach Entfernung des Korkstopfens stellt man durch Ablassen des Quecksilbers mit Hülfe des Quetschhahns dasselbe in beiden Schenkeln auf gleiches Niveau und constatirt, dass das Gasvolum jetzt genau die Hälfte des angewandten Salzsäuregases beträgt.

Die Natur des zurückgebliebenen Gases kann leicht durch Entzünden desselben erkannt werden, indem man, nach dem Aufgiessen von Quecksilber im offenen Schenkel, das Wasserstoffgas durch langsames Oeffnen des oberen Hahns gegen einen brennenden Spahn ausströmen lässt.

[1]) Bezüglich der Bereitung siehe bei Natrium.

b. Volumetrische Analyse des Chlorknallgases durch Jodkalium. Wenn der vorstehende Versuch ergeben hat, dass 1 Vol. Chlorwasserstoffgas $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas enthält, so ist hiermit noch nicht entschieden, ob auch gerade $^1/_2$ Vol. Chlor darin gebunden ist, da ja bei der Vereinigung Verdichtung oder Ausdehnung stattgefunden haben kann.

Man könnte den obigen Versuch vielleicht dahin abändern, dass statt des Chlorwasserstoffgases electrolytisches Chlorknallgas durch Natriumamalgam zerlegt wird, besser aber lässt sich die Zerlegung mittelst Jodkaliumlösung ausführen, wozu der Apparat Fig. 147 verwendet werden kann.

In einem nur durch schwaches Lampenlicht erleuchteten Raume wird, gerade wie oben angegeben, Salzsäure durch den electrischen

Fig. 147.



Strom zerlegt, das Chlorknallgas aber diesmal durch eine horizontalliegende 40 bis 50 cm lange und 1·5 cm weite Glasröhre geleitet, welche an beiden Enden mit Glashähnen verschlossen werden kann. Das andere Ende dieser Röhre steht mit dem Abzug oder einem Absorptionsthurm in Verbindung, welcher mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält.

Nach 1 Stunde etwa wird die Röhre mit richtig zusammengesetztem Chlorknallgas gefüllt sein. Man unterbricht dann den galvanischen Strom und schliesst sorgfältig die Hähne.

Die so gefüllte Röhre wird in ein schwarzes Tuch eingeschlagen und in dieser Weise bis zum Gebrauch in der Vorlesung aufgehoben.

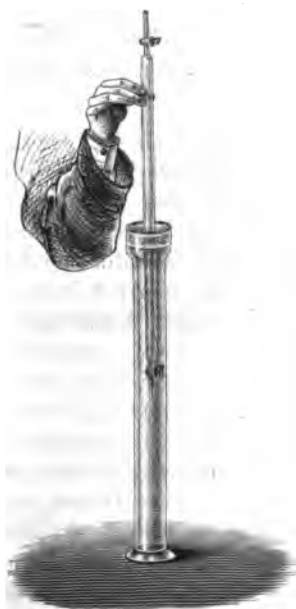
Zur Ausführung des Versuchs füllt man das eine, etwas erweiterte Röhrenende mit concentrirter Jodkaliumlösung, ohne die Röhre im Uebrigen von ihrer Umhüllung frei zu machen, setzt dann einen dünnen, langen Kork auf, öffnet den Glashahn und schiebt den Kork tiefer in das Röhrchen ein. Hierdurch werden einige Tropfen der Jodkaliumlösung in die weitere Röhre gepresst, und es beginnt sofort die Chlorabsorption. Alsbald schliesst man den Glashahn und lässt die eingedrungene Flüssigkeit sich an den Wänden der Röhre ausbreiten. Ist

zu wenig Jodkaliumlösung in die Röhre gelangt, so schiebt man den Kork, nachdem der Hahn wieder geöffnet ist, tiefer hinein, oder im Falle sich dies nicht ausführen liesse, nimmt man nach Schluss des Hahns den Kork ganz weg, füllt das Röhrenende von Neuem völlig mit der Lösung an und wiederholt die angegebene Manipulation.

Hierauf taucht man das eine Ende der Röhre in verdünnte Jodkaliumlösung, welche sich in einem Kropfcylinder befindet, Fig. 148, öffnet den unteren Glashahn unter der Flüssigkeit und senkt die Röhre so tief in den Cylinder, dass das Niveau aussen und innen gleich hoch steht.

Es ergiebt sich, dass genau die Hälfte der Röhre von Flüssigkeit erfüllt wird und somit das ursprünglich vorhandene Chlorgas die Hälfte des Chlorknallgasvolums betragen hatte.

Fig. 148.



Das rückständige Gas, Wasserstoff, lässt sich entzünden, wenn man die Röhre tiefer in den Cylinder einsenkt und den oberen Glashahn langsam öffnet.

Die beschriebenen Versuche beweisen, dass das Chlorwasserstoffgas aus gleichen Volumina Chlor und Wasserstoff ohne Verdichtung entsteht.

c. Directer volumetrischer Beweis, dass Chlor und Wasserstoff sich ohne Volumänderung mit einander vereinigen. Die oben zuletzt genannte Thatsache, dass die Vereinigung der beiden Gase ohne Volumveränderung stattfindet, lässt sich auch durch folgenden Versuch beweisen.

Eine an beiden Enden mit Glashähnen versehene 40 bis 50 cm lange und 0·5 cm weite dickwandige Glasröhre, welche in der Nähe des einen Endes zu einer Kugel von 3 bis 4 cm Durchmesser und bedeutender Wandstärke aufgeblasen ist, wird ganz wie bei dem früheren Versuch im dunkeln Zimmer mit electrolytischem Chlorknallgas gefüllt.

So vorbereitet bewahrt man die wohlverhüllte Röhre bis zum Gebrauch auf.

Steht Sonnenlicht im Vorlesungssaal zur Verfügung, so bewirkt man die Vereinigung der gemengten Gase durch directe Bestrahlung der Röhre, wobei die Vorsicht, das Gesicht durch ein grosses Drathnetz zu schützen, nicht zu vernachlässigen ist. Anderenfalls hält man unter derselben Vorsichtsmaassregel neben die Röhre einen brennenden Magnesium-

draht, oder führt die Belichtung mittelst eines Magnesiumblitzes oder des in Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs [1]) aus, wobei die Lichtquelle der Kugel der Röhre ziemlich nahe gebracht wird. Die Vereinigung geschieht unter Feuererscheinung und leichtem Schlag.

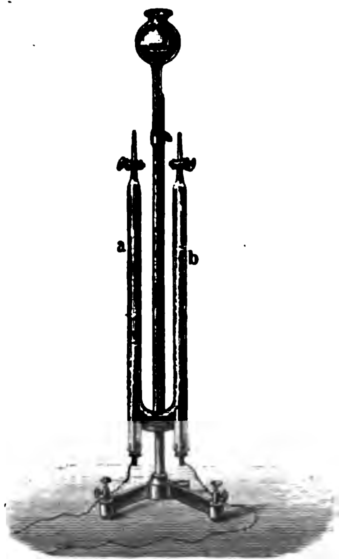
Wenn keine Explosion eingetreten sein sollte, so vollendet man die Vereinigung der Gase durch nochmalige Belichtung.

Hierauf wird, nach dem Erkalten des Gases, das eine Röhrenende in Quecksilber getaucht und der untere Hahn geöffnet. Es tritt weder Gas aus noch Quecksilber ein, ein Beweis, dass keine Volumänderung stattgefunden hat.

Dass die Vereinigung der Gase zu Chlorwasserstoffgas wirklich geschehen war, lässt sich in der Weise zeigen, dass man durch Lakmustinktur blau gefärbtes Wasser auf das Quecksilber im Becherglase giesst und die Röhre soweit in die Höhe hebt, dass das Wasser eintreten kann. Die ganze Röhre füllt sich fasst momentan mit Wasser, dessen Färbung in Roth übergeht.

d. Die volumetrische Electrolyse der Salzsäure ergiebt nur bei Anwendung verschiedener Vorsichtsmaassregeln gute Resultate. Als Electroden müssen kleine Cylinder aus Gaskohle verwendet werden, da Platin angegriffen wird; statt reiner Salzsäure ist eine gesättigte Kochsalzlösung, welcher $^1/_{10}$ Vol. concentrirter Chlorwasserstoffsäure zugefügt wurde, zu benutzen, damit die Chlorabsorption durch die Flüssigkeit unbeträchtlicher wird. Aus demselben Grund eignet sich auch die gewöhnliche U-Röhre nicht zu dem Versuch, weil das Chlorgas zu leicht in den das Wasserstoffgas enthaltenden Schenkel hinüberdiffundirt; daher ist man genöthigt, parallele, durch ein Verbindungsstück communicirende Röhren zu verwenden, an welchem ein trichterrohrartiges Steigrohr angeschmolzen ist. In Folge der Gasansammlung würde sich die Flüssigkeitssäule in dem Steigrohr erhöhen und hierdurch einen die Absorbirung des Chlors vermehrenden Druck ausüben; um dem zu be-

Fig. 149.



[1]) Hierüber siehe bei Schwefelkohlenstoff.

gegnen, ist an dem Steigrohr in der Höhe der Hähne eine Ansatzröhre angeschmolzen, durch welche die verdrängte Flüssigkeit ausfliesst.

Zur Electrolyse ist eine constante, kräftige Batterie nöthig (6 bis 8 Bunsen'sche Elemente) deren Strom vor der Vorlesung eine halbe Stunde im Apparat bei geöffneten Hähnen circuliren muss, damit die Flüssigkeit sich mit Chlor sättigt und dann späterhin richtige, gleichgrosse Gasvolumina liefert.

Um die Gase durch ihre Eigenschaften zu charakterisiren, giesst man die ausgelaufene Flüssigkeit, nachdem das Ansatzröhrchen verschlossen ist, in die Steigröhre zurück, und bringt an die Mündung des Wasserstoff enthaltenden Schenkels eine Flamme. Bei langsamem Oeffnen des Hahns entzündet sich das ausströmende Gas. In die Oeffnung des Chlorschenkels schiebt man etwas zusammengerolltes, feuchtes Lakmuspapier und öffnet den Hahn ganz wenig; das Papier wird nach kurzer Zeit gebleicht erscheinen.

6. Versuche über Eigenschaften und Zersetzungen des Chlorwasserstoffgases.

a. Reaction. Angefeuchtetes oder trocknes Lakmuspapier wird von Salzsäuregas intensiv geröthet.

b. Löslichkeit in Wasser. Hierüber können die analogen Versuche wie mit Ammoniakgas (Seite 165 u. f.) angestellt werden:

α. Oeffnen kleiner mit Chlorwasserstoff gefüllter Stöpselgläschen unter Wasser.

β. Einbringen von ganz wenig Wasser in einen mit Chlorwasserstoff gefüllten und über Quecksilber abgesperrten Cylinder.

γ. Der Springbrunnenversuch, bei welchem die Flasche aber in der Weise mit trocknem Gas zu füllen ist, dass man dasselbe durch eine Röhre bis auf den Boden des aufrecht stehenden Gefässes leitet. Das specifisch schwere Chlorwasserstoffgas treibt die Luft nach oben zu hinaus. Die Flasche ist gefüllt, wenn eine brennende Kerze an ihrer Mündung erlischt.

Das Wasser, welches in die Flasche einstürzen soll, dürfte mit blauer Lakmustinktur zu färben sein.

δ. Darstellung wässeriger Salzsäure. In einem mit Trichterrohr versehenen Entwickelungskolben übergiesst man Kochsalz mit zu gleichen Theilen verdünnter Schwefelsäure und leitet das beim Erwärmen auftretende Gas in einen Woulf'schen Flaschenapparat, Fig. 150 (a. f. S.)

Mitunter ereignet es sich, dass das Wasser der ersten Flasche bei schwächer werdendem Gasstrom in das Entwickelungsgefäss zurücksteigt, weil die Trichterröhre durch die Salzmasse verstopft ist und ihren Sicherheitsdienst versagt. Es ist daher gerade bei diesem Versuch empfehlenswerth, entweder eine gebogene Sicherheitsröhre zu verwenden, wie Fig. 150 zeigt, oder eine gerade, lange Trichterröhre, deren unteres Ende

bei horizontal gehaltenem Kolben in ein verkürztes Probirröhrchen geschoben wird, Fig. 151. Dasselbe füllt sich zunächst beim Eingiessen der Säure durch den Trichter und sperrt dessen Röhre somit ab, während

Fig. 150.



die nachfolgende Säure aus dem Probirröhrchen überläuft und die Gasentwickelung veranlasst.

c. **Chlorwasserstoffgas und eine Flamme.** In einen mit Chlorwasserstoffgas gefüllten Cylinder taucht man eine Wachskerze, welche an umgebogenem Drathe befestigt ist, Fig. 152. Das Gas selbst entzündet sich nicht und die Kerzenflamme erlischt.

Fig. 151.



Fig. 152.



7. Bildung von Chlormetallen.

a. Durch directe Vereinigung der Metalle mit Chlor siehe bei Chlor: Verbrennungsversuche.

b. Bei Einwirkung von Chlor auf Oxyde und Hydroxyde, siehe bei Chlor: Deplacirung des Sauerstoffs durch dasselbe, ferner bei unterchloriger Säure.

c. Bei Zerlegung des Chlorwasserstoffs durch Metalle, Metalloxyde und Hyperoxyde. Dass Kalium und Natrium das Chlorwasserstoffgas unter Wasserstoffabscheidung zersetzen, wurde bereits früher (S. 203 u. f.) erwähnt.

α. Viele Metalle entwickeln, wenn sie mit wässeriger Salzsäure übergossen werden, Wasserstoffgas, während das gebildete Chlormetall sich im Wasser auflöst.

Eiserne Nägel oder granulirtes Zink übergiesst man in einem Kölbchen mit starker Salzsäure und entzündet nach einigen Augenblicken (nicht zu frühe!) das austretende Gas an der Mündung des Gefässes.

β. Viele Metalloxyde lösen sich in wässeriger Salzsäure leicht auf, aber ohne Gasentwickelung.

Kupferoxyd oder nichtgeglühtes Eisenoxyd wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Bei Abwesenheit von Wasser kann dieser Process unter Umständen von bedeutender Temperaturerhöhung begleitet sein.

Wasserfreies Bariumoxyd wird in einer Kugelröhre erhitzt und alsdann ein rascher Strom von wohlgetrocknetem Chlorwasserstoffgas darübergeleitet. S. Fig. 125, S. 182. Das Bariumoxyd beginnt heftig zu erglühen und wird unter Wasserbildung in Chlorbarium überführt. Das austretende, überflüssige Gas leitet man in den Abzug oder in einen Absorptionsthurm, der mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält.

γ. Hyperoxyde resp. solche Oxyde, deren correspondirende Chlormetalle nicht existiren oder leicht zersetzbar sind, entwickeln beim Erwärmen mit wässeriger Chlorwasserstoffsäure Chlorgas unter Bildung eines Chlormetalls.

Bleihyperoxyd oder Manganhyperoxyd (Braunsteinpulver) wird in einem Probirröhrchen oder Kölbchen mit starker Salzsäure erwärmt und ein Streifen angefeuchtetes Lakmuspapier in die Mündung des Gefässes geschoben. Das Papier ist bald gebleicht — ein Charakteristikum für die Anwesenheit des Chlorgases.

8. Reactionen der Chlorwasserstoffsäure und der löslichen Metallchloride.

Eine concentrirte Lösung von essigsaurem Blei wird durch concentrirte Salzsäure oder starke Lösungen von Metallchloriden, Chlornatrium z. B., gefällt. Der weisse, krystallinische Niederschlag von Chlorblei ist löslich in heissem Wasser.

Man giesst die überstehende Flüssigkeit ab, und erhitzt mit vielem Wasser zum Kochen.

Chlorwasserstoffsäure und die Lösungen von Metallchloriden werden selbst bei grosser Verdünnung durch die Lösung von salpetersaurem Silber gefällt. Der sich beim Schütteln zusammenballende, weisse Niederschlag von Chlorsilber wird im Lichte bläulich, ist unlöslich in viel Wasser und in Salpetersäure, aber leicht löslich in wässerigem Ammoniak.

§. 5.

Königswasser.

1. Lösende Wirkung des Königswassers.

In einem Probirröhrchen erwärmt man ein Stückchen echtes Blattgold mit Salpetersäure und ein ebensolches in einem anderen Röhrchen mit Salzsäure. Das Gold bleibt in beiden Fällen ungelöst. Nunmehr vereinigt man den Inhalt beider Röhrchen, worauf die Goldblättchen alsbald verschwinden.

Zinnober löst sich leicht beim Erwärmen mit etwas concentrirtem Königswasser, wobei ausser der chlorirenden, auch die oxydirende Wirkung desselben zur Geltung kommt. Die Flüssigkeit enthält neben Quecksilberchlorid auch Schwefelsäure, wie nach dem Verdünnen mit Wasser durch Chlorbaryum nachzuweisen ist; ein Theil des Schwefels oxydirt sich erst nach längerem Kochen mit Königswasser.

2. Um die beim Erhitzen des Königswassers sich bildenden Producte zu zeigen, erwärmt man in einem 1 l fassenden Kolben ein Gemisch von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure mit 3 Vol. ebensolcher Salzsäure und leitet das sich entwickelnde Gas durch zwei Chlorcalciumröhren, um es vollständig von Feuchtigkeit zu befreien. Das so getrocknete Gas tritt dann in eine durch Eis und Kochsalz stark abgekühlte Condensationsröhre (siehe bei flüssigem Schwefligsäure-Anhydrid). Das freie Ende der Letzteren führt man in den Abzug oder in einen Absorptionsthurm, welcher mit Natronlauge getränkte Bimssteinstücke enthält.

In der Condensationsröhre verdichtet sich eine blutrothe Flüssigkeit, welche Nitrosylchlorür, $NOCl$, und Nitroylchlorür, NO_2Cl, in wechselnden Mengen enthält.

§. 6.

Ueberchlorsäure, ClO_4H.

1. Bildung des Kaliumsalzes.

Chlorsaures Kalium wird in einem trocknen Probirröhrchen geschmolzen und so lange erhitzt, bis das Aufschäumen (die Sauerstoffentwickelung) ohne bedeutend stärkere Hitze aufhört. In diesem Fall enthält die rückständige Salzmasse Chlorkalium und überchlorsaures Kalium.

2. Darstellung der Ueberchlorsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung eignet sich kaum zu einem Vorlesungsversuch, da die Destillation des überchlorsauren Kaliums (1 Theil) mit concentrirter Schwefelsäure (4 Theile) und Rectification des Destillats etc. bei 110° zu viel Zeit beansprucht.

Hat man sich Ueberchlorsäure dargestellt, so erhält man bei der Destillation derselben mit viel concentrirter Schwefelsäure zuerst wenig flüssiges Monohydrat, dann feste Krystalle des zweiten Hydrats, welche sich im Hals der Retorte ansetzen.

3. Eigenschaften der Ueberchlorsäure.

Wird ein Tropfen des flüssigen Destillats auf Fliesspapier, Holz, Holzkohle oder auf Aether gebracht, so findet explosionsartige Entzündung statt. Tritt dieselbe nicht von selbst ein, so doch durch Berührung mit einer glühenden Kohle. Mit ganz wenig Wasser erstarrt jene Flüssigkeit zu den Krystallen des zweiten Hydrats. Die wasserfreie Ueberchlorsäure explodirt beim Aufbewahren nach einigen Tagen.

Das erste, wie oben beschrieben gewonnene Destillationsproduct ist durch Schwefelsäure stark verunreinigt und giebt darum keine Entzündungserscheinung mit Fliesspapier; hält man jedoch das mit der Flüssigkeit benetzte Papier über oder in eine Gasflamme, so findet von lebhaftem Funkensprühen und Geprassel begleitete Verbrennung statt.

4. Eigenschaften und Reactionen der überchlorsauren Salze.

Ueberchlorsaures Kalium wird durch Glühen unter Sauerstoffentwickelung in Chlorkalium überführt.

Reines überchlorsaures Kalium fällt Silbernitratlösung nicht. Etwas des Salzes wird im trocknen Probirrohr bis zur Beendigung des Schäumens geglüht und der entweichende Sauerstoff durch ein glimmendes Spähnchen charakterisirt. Die rückständige Salzmasse löst man in Wasser und fügt Silberlösung zu. Es entsteht sofort ein kräftiger Niederschlag von Chlorsilber.

Als wichtige Reaction der Ueberchlorsäure ist die Fällung gelöster Kaliumsalze mit dem ersten Destillationsproduct auszuführen. Dasselbe erzeugt in den concentrirten Lösungen des neutralen schwefelsauren Kaliums oder Chlorkaliums sofort einen weissen krystallinischen Niederschlag von überchlorsaurem Kalium, welcher sich beim Erhitzen der Flüssigkeit auflöst, beim Erkalten aber wieder abscheidet.

§. 7.

Chlorsäure, ClO_3H.

1. Darstellung des Kaliumsalzes.

Gewaschenes Chlorgas leitet man durch eine weite Glasröhre auf den Boden eines engen Glascylinders, welcher ziemlich concentrirte, klare

Kalilauge enthält. Nach einigen Minuten scheidet sich chlorsaures Kalium als weisses, blättriges Krystallmehl aus.

2. Bildung und Gewinnung von Chlorsäure.

a. Eine concentrirte Lösung von chlorsaurem Kalium wird mit Kieselfluorwasserstoffsäure versetzt und das unlösliche Kieselfluorkalium abfiltrirt.

b. Die Lösung von chlorsaurem Barium zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure und filtrirt.

c. Die Gewinnung einer für Versuche zu verwendenden Chlorsäure muss einige Tage vor der Benutzung der Säure in Angriff genommen werden. Man löst krystallisirtes chlorsaures Barium, welches billig im Handel zu haben ist, in möglichst wenig warmem, aber nicht heissem Wasser auf und fügt die berechnete Menge vorher verdünnter Schwefelsäure unter Umrühren allmälig zu. Auf 50 g krystallisirtes Bariumchlorat, $Ba(ClO_3)_2 + 2 H_2O$, sind 19·4 g reine concentrirte Schwefeläure von 92% Hydratgehalt erforderlich.

Es ist Sorge zu tragen, dass die Flüssigkeit nicht heisser wie etwa 50° wird, damit die entstandene Chlorsäure sich nicht zersetzt.

Der Niederschlag von schwefelsaurem Barium wird, nachdem er sich etwas abgesetzt hat, durch ein faltiges Papierfilter abfiltrirt und die klare Flüssigkeit in einer flachen Porcellanschale über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt.

Die Concentration im Vacuum ist nur soweit zu führen, dass die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Färbung zeigt und einige Tropfen der Säure, mit einer Glasröhre herausgenommen und auf Fliesspapier gebracht, lebhaftes Zischen bewirkt. Wird zu stark concentrirt, so zersetzt sich ein Theil der Chlorsäure und die übergestülpte Glasglocke füllt sich mit grünlich gelbem Gas.

3. Eigenschaften der Chlorsäure.

Die wässerige Säure röthet blaues Lakmuspapier.

Aus Schwefelwasserstoffwasser scheidet die Chlorsäure Schwefel ab oder oxydirt denselben bei stärkerer Concentration sogar noch zu Schwefelsäure unter Bildung von Salzsäure und Wasser.

Zusammengefaltetes Fliesspapier, welches man in concentrirte Chlorsäure taucht und dann rasch herauszieht, wird unter heftigem Geprassel zerstört; oft entzündet es sich und verbrennt mit lebhaftem Funkensprühen.

4. Eigenschaften der chlorsauren Salze.

a. Beim Erhitzen entwickeln sie Sauerstoffgas und es hinterbleibt schliesslich ein Chlormetall.

Einige Körnchen von reinem chlorsaurem Kalium löst man in Wasser und zeigt, dass salpetersaures Silber keinen Niederschlag hervorruft. Hierauf erhitzt man etwas chlorsaures Kalium im Probirrohr zum Glühen, zeigt dass ein glimmendes Holzspähnchen sich beim Eintauchen in das Röhrchen entzündet und löst die nach starkem Glühen [1]) zurückgebliebene Salzmasse in Wasser. Diese Lösung fällt aus Silbernitrat einen weissen Niederschlag [illegible] Chlorsilber.

b. Ueber die [illegible]ung von Eisenoxyd, Blei- oder Manganhyperoxyd auf [illegible]olzenes chlorsaures Kalium siehe bei Sauerstoffgas S. 45.

c. Chlorsaures Kalium und brennbare Körper.

α. Chlorsaures Kalium und Schwefel.

Eine Messerspitze voll feingepulvertes chlorsaures Kalium wird mit etwa ebensoviel Schwefelblumen in einem innen rauhen (nicht glasirten) Porcellanmörser zusammengerieben, nachdem man die Hand mit einem Tuch umwunden hat.

Unter peitschenknallähnlichen Explosionen findet die Entzündung an den stark geriebenen Stellen des Gemisches statt.

β. Chlorsaures Kalium und Schwefelantimon — das zur Füllung der Zündspiegel für Zündnadelpatronen benutzte Gemenge — entzündet sich beim ganz gelinden Reiben.

Dieser Versuch wird analog dem vorhergehenden ausgeführt.

d. Chlorsaure Salze und Chlorwasserstoffsäure. Die Lösung eines chlorsauren Salzes wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in einem kleinen Kölbchen oder Probirröhrchen erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb und das sich entwickelnde gelbliche Gas, bestehend aus Unterchlorsäure und freiem Chlor, bleicht Lakmuspapier auf das Energischste. Da das Gas explosiv ist, so stelle man den Versuch nur in kleinem Maassstabe an.

§. 8.

Chlordioxyd, ClO_2 [2]), Unterchlorsäure.

Die Darstellung dieser Verbindung in einigermaassen erheblicher Menge ist viel zu gefahrvoll, um in Vorlesungen ausgeführt werden zu können.

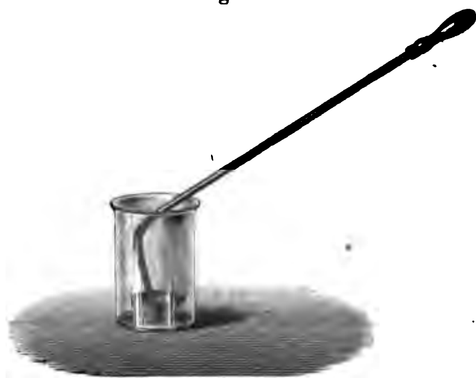
---

[1]) Mit dem Erhitzen muss so lange fortgefahren werden, dass zum zweiten Male die Gasentwickelung nachlässt, da anfangs überchlorsaures Salz gebildet wird. — [2]) Die Dampfdichte dieser Verbindung entspricht der Formel $Cl\,O_2$ (L. v. Pebal, Ann. Chem. Bd. CLXXVII., 1), doch scheint die Analogie mit der sogenannten Untersalpetersäure darauf hinzudeuten, dass das Molecül jener Verbindung bei niederer Temperatur durch $Cl_2\,O_4$ ausgedrückt wird.

a. Um ganz ungefährlich die Leichtigkeit, mit der das Unterchlorsäuregas explodirt, zu zeigen, empfehle ich in folgender Weise zu verfahren:

Klein krystallisirtes chlorsaures Kalium (etwa 2 Messerspitzen voll) wird in einem Porzellanschälchen, welches in einem weiten, hohen und oben offenen Glasgefäss steht, mit 6 bis 8 Tropfen concentrirter englischer Schwefelsäure vorsichtig mit Hülfe einer la[illegible]als Pipette benutzten Glasröhre übergossen. Geschieht der Zusa[illegible]ure langsam, so tritt nicht das geringste Knistern ein. Schon [illegible]nigen Augenblicken [illegible]hebt sich aus dem Schälchen ein bei weissem Hintergrund weithin sichtbares gelbes Gas, welches man von oben herab mit einem langgestielten, gebogenen Eisenstab, etwa einem Feuerhaken, dessen Spitze in einer Gasflamme erhitzt worden war, berührt, Fig. 153. Augenblicklich erfolgt eine peitschenknallähnliche Explosion.

Fig. 153.



Das umhüllende Glasgefäss hat nur den Zweck, weggespritzte Schwefelsäure zurückzuhalten und kann auch durch andere Schutzmittel ersetzt werden.

b. Chlordioxyd und Zucker. Feingepulvertes chlorsaures Kalium wird mit etwa gleichviel gestossenem Rohrzucker auf einem Bogen Glanzpapier innig vermengt, und ein Häufchen dieses Gemisches auf einem Ziegelstein mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure berührt, welcher am Ende eines langen Glasstabes hängt. Sofort tritt Entzündung ein und der ganze Haufen brennt mit violetter (Kalium-) Flamme ab.

Da hierbei, wenn zuviel Schwefelsäure gewonnen wurde, manchmal von derselben wegspritzt, so kann auch so verfahren werden, dass man eine Porcellanschale mit concentrirter Schwefelsäure ausschwenkt, und Letztere soviel als möglich wieder ausgiesst. Wird jetzt das Gemisch aus Zucker und chlorsaurem Kalium mit Hülfe eines Kartenblatts in die Schale geschüttet, so verursacht die an der Schalenwandung hängen gebliebene Säure sofortige Entzündung.

Fixfeuerzeug. Das früher vielfach benutzte, sogenannte Fixfeuerzeug beruht auf dieser Reaction.

Um solches Feuerzeug herzustellen, schneidet man lange Lampenhölzchen in etwa 5 cm lange Stückchen und taucht diese einzeln mit

dem einen Ende in geschmolzenen Schwefel, welcher sich als flache Schicht in einer Porcellanschale befindet. Dann werden gleiche Theile von vorher feingepulvertem Rohrzucker und ebensolchem chlorsaurem Kalium unter Zusatz von ein wenig Schwefelblumen mit Hülfe einer Federfahne auf Glanzpapier innig vermengt. Die geschwefelten Hölzchen taucht man einzeln in den aus jenem Gemisch mit Hülfe einiger Tropfen Gummilösung hergestellten dicken Brei, so dass ein Zündköpfchen hängen bleibt und lässt dieses dann an der Luft langsam antrocknen. In ein ganz kleines Gläschen mit Glasstopfen füllt man etwas Asbest und betropft ihn mit soviel concentrirter, englischer Schwefelsäure, dass diese gerade noch aufgesaugt wird, nicht aber im Gläschen herumfliesst.

Um eins der vollkommen getrockneten Hölzchen zu entzünden, taucht man es mit dem Zündkopf in den benetzten Asbest und zieht es schnell wieder zurück. Sofort oder nach einigen Augenblicken tritt Entflammung ein. Das Gläschen muss stets gut verschlossen werden, da die Schwefelsäure Wasser anzieht und sonst bald unbrauchbar wird.

Fig. 154.



c. Chlordioxyd und Phosphor. Etwa 5 g krystallisirtes chlorsaures Kalium übergiesst man in einem Champagnerglas mit Wasser, wirft 2 bis 3 erbsengrosse Phosphorstückchen hinein und lässt dann mit Hülfe einer Trichterröhre oder Pipette, Fig. 154, etwas concentrirte Schwefelsäure auf das chlorsaure Kalium unter dem Wasser fliessen. Es entwickelt sich Unterchlorsäure, welche sich mit gelber Farbe im Wasser löst und bei der Berührung mit dem Phosphor unter schwachen Explosionen zerfällt. Der Phosphor verbrennt unter Wasser mit glänzendem Licht.

§. 9.

Chlorigsäure-Anhydrid, Cl_2O_3.

Die Darstellung dieses Körpers ist für Vorlesungszwecke ungeeignet, weil bei der nicht ganz gefahrlosen Arbeit immerhin zeitraubende Vorsicht gebraucht werden muss.

§. 10.

Unterchlorige Säure, ClOH.

Das Anhydrid dieser Säure, Cl_2O, eignet sich sowohl was seine Darstellung betrifft, noch bezüglich mit ih[illegible]zuführender Versuche nicht zu Vorlesungszwecken, da die leichte [illegible]rbarkeit des Körpers eine umsichtige und ruhig überlegende Behandlung erfordert, wie solche während einer Vorlesung weder vom Docenten noch Assistenten mit Sicherheit erwartet werden darf.

1. Wässerige unterchlorige Säure.

a. Gefälltes und ausgewaschenes Quecksilberoxyd wird getrocknet und auf 3 bis 400° erhitzt, um es dichter zu machen. Von dem wieder erkalteten Oxyd werden 15 g mit etwas Wasser angerührt in eine 1 l haltende mit Chlorgas gefüllte Flasche gebracht, ins Dunkle gestellt und öfter umgeschüttelt. Die nach etwa einer Viertelstunde vom bräunlichen Quecksilberoxychlorid abgegossene oder durch Asbest oder Glaswolle filtrirte Flüssigkeit zeigt stark bleichende und oxydirende Eigenschaften.

b. Gefälltes, in wenig Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd wird mit starkem Chlorwasser übergossen.

Das Oxyd löst sich völlig auf unter Bildung von Quecksilberchlorid und unterchloriger Säure. Durch Destillation der Flüssigkeit würde man reine, wässerige unterchlorige Säure erhalten.

3. Unterchlorigsaure Salze.

a. Bildung von Chlorkalk [1]). Chlorgas, welches sich in ziemlich lebhaftem Strom entwickelt, lässt man durch eine mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche und dann in eine 2 bis 3 cm weite Glasröhre treten, welche etwa 40 bis 45 cm lang und so mit schwach angefeuchtetem gelöschtem Kalk gefüllt ist, dass über dieser Kalkschicht ein das Passiren

[1]) Hinsichtlich der Constitution des Chlorkalks sind die Untersuchungen noch nicht geschlossen, denn während man seither im Chlorkalk meistens die Verbindung $CaOCl_2$ annahm, also ein Hyperoxyd, dessen Sauerstoff zur Hälfte durch Chlor ersetzt ist, kommt Stahlschmidt zu dem Schluss, der Chlorkalk sei $CaHClO_2$, also ein Hydroxyd, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Chlor substituirt ist. Indess ergiebt sich auch hier die Ueberzeugung, dass bei Wasserzusatz unterchlorigsaures Calcium gebildet wird. Ich glaube daher bis auf Weiteres im vorliegenden Buche die Reactionen der Chlorkalklösung als diejenigen des unterchlorigsauren Calciums beschreiben zu dürfen.

des Gases gestattender, freier Canal sich befindet. Das andere Ende der Röhre steht mit einer engen Glasröhre in Verbindung, welche in Wasser getaucht ist.

Während das Chlorgas die kleine Waschflasche in raschem Strom durchstreicht, treten aus der unter Wasser getauchten Röhre am andern Ende des Apparats keine Gasblasen aus, wenn einmal die im Apparat enthalten gewesene Luft ausgetrieben ist. Das Chlorgas wird also energisch absorbirt, und hierbei tritt gleichzeitig in der Kalkröhre von aussen deutlich fühlbare Erwärmung ein.

b. Chlor und Natronlauge. In eine mit Natronlauge gefüllte Woulf'sche Flasche, welche noch mit einer zweiten derartigen, nur Wasser enthaltenden Flasche in Verbindung steht, leitet man Chlorgas.

Das Chlor wird völlig verschluckt und in die zweite Flasche treten nur ganz vereinzelte Gasblasen ein, wenn die Luft des Apparats einmal ausgetrieben ist.

Die das Chlor enthaltende Lauge wird dann in einem Becherglas mit verschieden gefärbten Kattunstreifen zusammengebracht und hierauf mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Die frei werdende unterchlorige Säure bleicht die Kattunstreifen.

c. Chlorkalk und starke Säuren. Chlorkalk entwickelt mit Salzsäure oder einem Uebermaass an Schwefelsäure Chlorgas.

In einem mit Gasleitungs- und Trichterröhre versehenen Entwickelungskolben wird Chlorkalk mit concentrirter Salzsäure übergossen. Das sich entwickelnde Gas leitet man durch eine Röhre bis auf den Boden eines engen Glascylinders und zeigt, dass das grünliche Gas angefeuchtetes, blaues Lakmuspapier sofort bleicht.

Die Zersetzung des Chlorkalks durch Salzsäure empfiehlt sich sehr als bequeme Gewinnungsmethode des Chlorgases, wenn man rasch kleinere Mengen desselben bedarf.

d. Reduction unterchlorigsaurer Salze unter Sauerstoffentwickelung zu Chlormetallen.

α. Chlorkalk und Kobalthydroxyd. Concentrirte, frisch bereitete und klare Chlorkalklösung wird mit etwas Kobalthydroxyd in einem geräumigen, mit Trichter- und Gasleitungsröhre versehenen Entwickelungskolben erhitzt. Das auftretende Sauerstoffgas fängt man über Wasser in kleine Cylinder auf und charakterisirt es durch seine Fähigkeit einen glimmenden Holzspahn zu entflammen.

Das zu diesem Versuch nöthige Kobalthydroxyd wird durch Eingiessen einer klaren Chlorkalklösung in die Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür erhalten. Der schwarze Niederschlag ist durch Decantation auszuwaschen und wird feucht verwendet.

β. Chlorkalk und Kupferoxyd. Chlorkalk wird in einem mit Kork und Gasleitungsröhre versehenen, geräumigen Kolben mit einigen

Messerspitzen schwarzen Kupferoxyds und Wasser zu einem sehr dünnen Brei vermengt und über dem Drahtnetz erhitzt. Sehr bald beginnt eine regelmässige und lebhafte Entwickelung von reinem Sauerstoffgas, welches man in der pneumatischen Wanne in Cylindern auffängt.

γ. Man kann den Versuch, der dann auch als directe Deplacirung des Sauerstoffs durch Chlor aufgefasst werden mag, dahin modificiren, dass man Chlorgas in ein Kölbchen leitet, in welchem mässig concentrirte Natronlauge mit ein wenig Kobalthydroxyd nahe zum Sieden erwärmt ist. Das sich reichlich entwickelnde Sauerstoffgas wird in der pneumatischen Wanne in Cylinder gefüllt.

Das Kobalthydroxyd erhält man nach Beendigung dieser Versuche ungeändert wieder zurück und kann es durch Decantation auswaschen und abermals gebrauchen.

e. Oxydirende Wirkung unterchlorigsaurer Salze.

α. Eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul scheidet auf Zusatz von klarer Chlorkalk- oder Chlornatronlösung Manganhyperoxydhydrat als braunschwarzen Niederschlag ab.

β. Die Lösung von salpetersaurem Blei giebt mit überschüssiger Chlorkalk- oder Chlornatronlösung anfangs einen weissen, aus Chlorblei bestehenden Niederschlag, der aber alsbald in braunes Bleihyperoxyd übergeht.

γ. Bildung von schwarzem Kobalthydroxyd erfolgt beim Vermischen der Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul oder Kobaltchlorür mit klarer Chlorkalklösung.

§. 11.

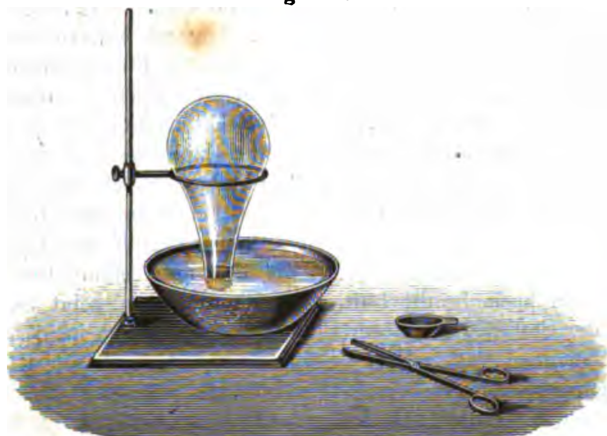
Chlorstickstoff NCl_3.

Die Darstellung dieser Verbindung erfordert grosse Vorsicht. Man verfahre in folgender Weise:

1. Eine etwa 200 bis 250 cbcm fassende im Innern vollkommen reine und staubfreie Glaskugel von ganz dünnem Glas, deren dünnwandiger, aber weiter Hals sich allmälig zur Kugel ausbreitet, Fig. 155, wird durch Einleiten von Chlorgas auf trocknem Wege mit diesem Gase gefüllt. Während dessen löst man etwa 30 g reinen, von brenzlichen Oelen und Staub freien Salmiak in destillirtem Wasser auf, filtrirt wenn nöthig und verdünnt die Lösung mit destillirtem Wasser bis zu 1 l. In einer etwas grossen Porcellanschale wird diese Flüssigkeit auf 32° erwärmt, worauf man nach Entfernung der Wärmequelle die mit Chlor gefüllte verkorkte Glaskugel in einer Ecke des Vorlesungssaales mit dem Halse in die Salmiaklösung taucht und durch den Ring eines Stativs stützt. Hierauf wird der Kork entfernt.

Alsdann schiebt man ein Bleischälchen, welches etwas grösser als die Halsweite der Kugel sein muss, unter den Kugelhals in die Flüssigkeit hinein. Die Oeffnung des Kugelhalses muss soweit unter die Flüssigkeit getaucht sein, dass selbst für den Fall, wenn die ganze Kugel sich mit Salmiaklösung erfüllt hat, was ja in Folge der Chlorabsorption geschieht, die Halsöffnung noch vollständig durch die Flüssigkeit in der

Fig. 155.



Schale abgesperrt bleibt; anderen Falls tritt Luft ein und in Folge der hierdurch verursachten Bewegung der Flüssigkeit, würde der Chlorstickstoff aus dem Bleischälchen weggeschwemmt. Das Chlorgas wird absorbirt und nach einigen Augenblicken beginnt die Flüssigkeit in die Kugel zu steigen. Sobald die Hälfte derselben gefüllt ist (wozu 5 bis 10 Minuten je nach der Temperatur der sich abkühlenden Salmiaklösung nöthig sein werden), condensirt sich der anfänglich als Dampf dem noch nicht absorbirten Chlorgas beigemengte Chlorstickstoff zu einem tief gelben Oeltropfen, welcher grösstentheils oben auf der Salmiaklösung in der Kugel schwimmt. Ist von Letzterer etwa $^3/_4$ mit Flüssigkeit gefüllt, so ist die gebildete Chlorstickstoffmenge zu einem Explosionsversuch völlig ausreichend.

Nun versieht man beide Hände mit dicken, aber nicht allzusteifen Lederhandschuhen, schützt das Gesicht durch ein vorgehaltenes Netz aus starkem Eisendrath und nähert sich dem Apparat. Nur für den Fall, dass der meiste entstandene Chlorstickstoff noch oben schwimmt, rüttelt man vorsichtig an der Kugel, wobei Sorge getragen werden muss, dass ihre untere Oeffnung nicht aus der Flüssigkeit heraustritt, weil sonst Luft in die Kugel gelangen und der Chlorstickstoff aus dem Schälchen herausgeschwemmt werden könnte.

Wenn bereits eine genügende Menge Chlorstickstoff herabgefallen ist, so unterlasse man in jedem Falle das Rütteln, wenn auch noch ein

Tröpfchen Chlorstickstoff oben hängt, denn bei dieser Manipulation ist Explosion am meisten zu befürchten.

Hat sich ein linsen- bis erbsengrosses Tröpfchen des Körpers im Bleischälchen angesammelt, so zieht man Letzteres mit einer Zange aus der Flüssigkeit heraus, ohne an den Kugelhals zu stossen. Ein zweites Bleischälchen wird nun an die Stelle des ersten gebracht, für den Fall dass noch Oeltröpfchen herabfallen dürften.

Das Schälchen, welches den mit Salmiaklösung bedeckten Chlorstickstoff enthält, wird nun — genügend vom Apparat entfernt — auf den Tisch gestellt. Einen Theil der überstehenden Flüssigkeit kann man nun ohne jede Gefahr in eine Schale abgiessen, doch so, dass der Oeltropfen noch völlig von Salmiaklösung bedeckt bleibt, weil er sonst auseinanderfliesst. Um den Chlorstickstoff zur Explosion zu bringen, taucht man eine Feder, welche an einem 1 m langen Stock befestigt ist, in Terpentinöl und rührt mit der benetzten Feder in dem Bleischälchen herum. Augenblicklich explodirt der Chlorstickstoff mit Flamme und erschütterndem Knall und schleudert die über ihm befindliche Flüssigkeit mehrere Meter hoch in die Luft. Das Bleischälchen zeigt sich in der Regel an der Stelle, wo sich der Chlorstickstoff befand, mehr oder weniger eingedrückt.

Am geeignetsten erscheint es — im Falle man sich überhaupt damit abgeben will — die Darstellung des Chlorstickstoffs kurz vor Beginn der Vorlesung auszuführen und das Bleischälchen, welches den mit Salmiaklösung bedeckten Oeltropfen enthält, an einem sicheren Orte im Vorlesungssaale aufzubewahren. Kommt es auf einige Minuten Zeit nicht an, so kann immerhin die Absorption des Chlorgases u. s. w. in der Vorlesung selbst vorgenommen werden. Den Apparat, welcher nach Wegnahme des Bleischälchens stets noch etwas Chlorstickstoff enthalten wird, nimmt man keinenfalls sogleich auseinander, weil ein anhängendes Chlorstickstofftröpfchen explodiren und die Gefässe zerschmettern könnte. Besser ist es, die ganze Vorrichtung einige Tage sich selbst zu überlassen, wo dann etwa vorhanden gewesener Chlorstickstoff sich allmälig zersetzt haben wird.

Es bedarf wohl kaum der Erläuterung, weshalb eine sehr dünnwandige Glaskugel und keine gewöhnliche Flasche zur Anwendung empfohlen wurde. Sollte ja einmal durch unvorsichtige Behandlung des Apparats u. s. w. Explosion eintreten, so wird die Porcellanschale nach unten zerschlagen, während die dünnen in die Luft geschleuderten Glasscherben der Kugel bei Weitem nicht so gefährlich sind als Stücke einer starken Glasflasche.

Wenn man nicht im Besitz einer derartig geformten dünnwandigen Glaskugel ist, so schmelze man eine möglichst dünnwandige Glasröhre von etwa 30 cm Länge und 3·5 cm Weite an einem Ende zu und benutze sie statt der Kugel genau in der angegebenen Weise. Selbstverständlich ist es, dass die Röhre durch eine Klammer über der Bleischale befestigt

werden muss. Wegen der geringeren Flüssigkeitsoberfläche dauert die Absorption des Chlorgases etwas länger wie bei Anwendung einer Glaskugel.

Bunsen in Heidelberg verwendet eine derartige dünnwandige Glasröhre, welche 2 cm Weite und 40 cm Höhe besitzt, jedoch in der Mitte zu einer 4 cm weiten Kugel aufgeblasen ist. Das Volumen der Vorrichtung beträgt 200 cbcm. Bunsen füllt dieselbe über warmer Salmiaklösung in der Porcellanschale mit Chlor an, welches in raschem Strom zugeleitet wird. Sobald die Kugelröhre völlig mit Gas erfüllt ist, entfernt man den Chlorapparat.

Immerhin darf die beschriebene Darstellungsweise des Chlorstickstoffs nur von experimentell durchgebildeten Chemikern von Fach und niemals von Dilettanten ausgeführt werden, denn allein erstere besitzen jene Erfahrung und ruhige Umsicht, welche auch im kritischen Falle befähigt, zur rechten Zeit das Richtige zu treffen.

2. Ganz im Kleinen und völlig gefahrlos lässt sich die Bildung und Verpuffung des Chlorstickstoffs in folgender, sehr zu empfehlender Weise ausführen.

Der auch zur Elektrolyse des Wassers benutzte Apparat, Fig. 52, S. 84, wird mit concentrirter und auf 28 bis 30° erwärmter Salmiaklösung bis über die Platinplatten gefüllt und dann noch eine liniendicke Schicht Terpentinöl aufgegossen. Verbindet man nun die Platinplatten mit den Poldrähten einer Batterie, deren Stärke derjenigen von etwa vier Bunsen'schen Elementen gewöhnlicher Grösse gleichkommt, so entwickelt sich an der positiven Polplatte Chlorgas, welches mit überschüssiger Salmiaklösung zusammentrifft und Chlorstickstoff bildet. Sobald die Oeltröpfchen Stecknadelkopfgrösse erlangt haben, steigen sie in der Flüssigkeit in die Höhe und explodiren bei der Berührung mit der Terpentinölschicht unter Feuererscheinung.

Ist die Batterie stark und die Lösung warm, so entzündet sich häufig das aufschwimmende Terpentinöl; es ist deshalb eine grosse Glasplatte bereit zu halten, mit welcher man den Trichter bedeckt, um die Flamme auszulöschen.

Nach Beendigung des Versuchs ist der Apparat erst dann zu reinigen, wenn man sich überzeugt hat, dass sich am Boden des Trichters nicht etwa ein Oeltropfen abgesetzt hat, welcher bei seiner nachträglichen Explosion vielleicht den Apparat zertrümmern könnte. In der Regel werden die Oeltröpfchen durch die Gasentwickelung sämmtlich in die Höhe gerissen und verpuffen im Terpentinöl; die Spuren von Chlorstickstoff, welche an den Platinplatten hängen bleiben, sind durchaus nicht zu fürchten. Sollte indess durch irgend welchen Zufall sich ein grösserer Oeltropfen am Boden des Trichters abgesetzt haben, so lässt man den Apparat an einem unzugänglichen Orte einige Tage stehen, bis sich der Chlorstickstoff von selbst zersetzt hat.

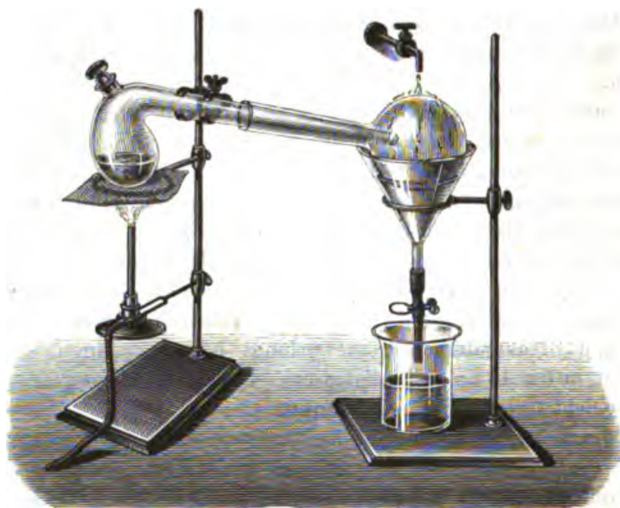
Brom.

§. 1.

Gewinnung des Broms.

Etwa 3·5 g Bromkalium, welches die eingedampfte Mutterlauge bromhaltiger Salzsoolen repräsentiren mag, wird mit 7 g feingepulvertem Braunstein gemengt und in einer mit Glasstopfen versehenen Retorte mit 15 cbcm concentrirter Schwefelsäure übergossen, welche vorher mit 90 cbcm Wasser [1]) verdünnt wurde.

Fig. 156.



Es ist nöthig, den Inhalt der Retorte vor dem Erhitzen mittelst eines Glasstabes gut durcheinander zu rühren, damit der Braunstein nicht fest am Boden liegen bleibt und Springen der Retorte verursacht.

Die Vorlage ist durch kaltes Wasser abzukühlen etwa in der Art, wie es Fig. 156 zeigt.

Die Retorte ruht auf einem Drathnetz und wird in der Vorlesung durch eine Gaslampe erhitzt. Der Dampf des frei gemachten Broms erfüllt bald den ganzen Apparat und in der Vorlage verdichtet sich eine schwarzbraune, schwere Flüssigkeit, das Brom, über welchem sich etwas rothgelb gefärbtes, bromhaltiges Wasser befindet.

[1]) Dem Gewichte nach etwa 30 g Schwefelsäure und 90 g Wasser.

§. 2.

Versuche über Eigenschaften und Reactionen des Broms.

1. Festes Brom.

Bei — 24·5° erstarrt das vollkommen wasserfreie Brom zu einer braunen, krystallinischen und glänzenden Masse.

Das gewöhnliche, stets etwas Feuchtigkeit enthaltende Brom des Handels wird dagegen schon bei etwas höherer Temperatur — 18° bis — 20° fest und es genügt somit eine gewöhnliche Kältemischung aus Eis oder Schnee und Kochsalz, um eine kleine Menge erstarrten Broms zu erhalten.

Der Versuch lässt sich am raschesten in einem dünnwandigen Probirröhrchen ausführen, welches etwas Brom enthält und locker verstopft wird, um die lästigen Dämpfe zurückzuhalten.

Das Röhrchen stellt man hierauf in eine Kältemischung aus Schnee resp. gestossenem Eis und Kochsalz, bis das Brom fest geworden ist. Durch gelindes Erwärmen der Probirröhre mit der Hand löst sich das Bromstück von der Glaswand los und kann auf eine Schale oder in einen Kolben gebracht werden, so dass die gewölbte Fläche des Bromklumpen oben liegt. Man sieht dann ganz deutlich einen braungrauen metallähnlichen Glanz.

2. Verdampfen des Broms.

Ein Tropfen flüssiges Brom in einen grossen locker zu verkorkenden Glaskolben gebracht, füllt denselben fast momentan mit dichtem, gelbrothem Gas, dessen Färbung noch intensiver wird, wenn man den Kolben gelinde erwärmt.

3. Physikalische Eigenschaften des Bromdampfes.

Am gasförmigen Brom kann man einige allgemeine Eigenschaften der Gase ganz besonders gut beobachten, weil die Farbe des Bromdampfes eine sehr intensive ist.

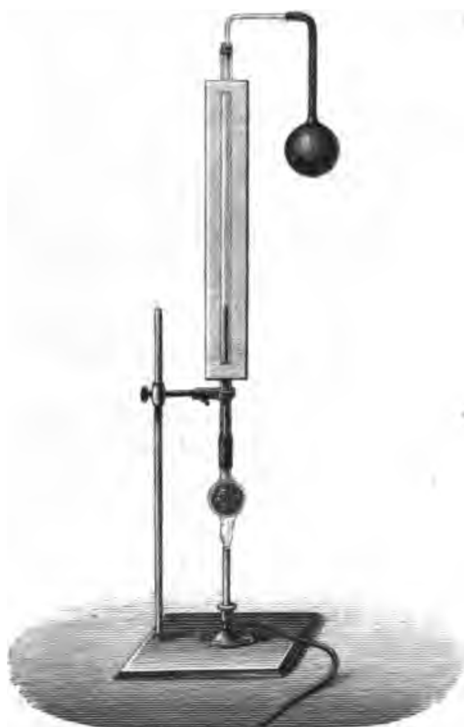
So z. B. die Diffusion durch einen Gypsstopfen oder die Zusammendrückbarkeit der Gase.

Um letzteren Versuch auszuführen, verbindet man (nach Bunsen) die Röhre einer etwas Brom enthaltenden, circa 3 cm Durchmesser besitzenden Glaskugel mittelst Kautschuk mit einer ungefähr 1 m langen und 1 bis 1·5 cm weiten Glasröhre und befestigt den ganzen Apparat in aufrechter Stellung, Fig. 157 (a. f. S.).

Durch gelindes Erwärmen der Kugel und der langen Röhre mit einer Gaslampe treibt man den Bromdampf bis in die Mitte der Röhre und entfernt dann die Wärmequelle.

Hat das Brom in der langen Röhre eine stationäre Höhe erreicht, so verbindet man das obere Ende der Röhre mit einem genügend langen Kautschukschlauch und bläst mit dem Munde oder weit besser mit Hülfe einer Kautschukkugel von oben herab Luft in die Röhre. In Folge des Drucks comprimiren sich die im Apparat enthaltenen Gasarten und die Bromsäule wird kleiner; hört man auf zu blasen, so nehmen Luft und Bromdampf ihr früheres Volumen wieder ein, die Bromsäule steigt also wieder. Somit verhält sich der Bromdampf ganz ebenso wie ein elastisches Kissen.

Fig. 157.



Befindet sich der Apparat vor einem dunkeln Hintergrund, so empfiehlt es sich längs der ganzen Röhre einen Streifen von weissem Carton zu befestigen, damit die Bromsäule auch für entfernt Sitzende deutlich sichtbar ist.

4. Brom und Lösungsmittel.

a. Brom und Wasser. Bromwasser erhält man durch Schütteln von Wasser mit einigen Tropfen Brom. Die rothgelbe Flüssigkeit wird im Sonnenlicht allmälig entfärbt und reagirt dann — ihres Gehaltes an Bromwasserstoff wegen — sauer.

Starkes Bromwasser scheidet unterhalb $+ 4^0$ C. gelbrothe Krystalle von sogenanntem Bromhydrat aus ($Br + 10 H_2O$ [1]).

Man stellt einen mit Bromwasser gefüllten Cylinder in Schnee oder Eis, bis die Krystallbildung erfolgt ist. Einmal entstanden halten sich die Krystalle auch ausserhalb des Eises längere Zeit.

b. Brom und Aether. Aether entzieht dem Bromwasser das Brom. Man schüttelt Bromwasser mit Aether bis es farblos geworden

[1]) Constitution zweifelhaft.

ist, worauf die oben aufschwimmende, dunkelgelb gefärbte Aetherschicht alles Brom enthält.

c. Brom und Schwefelkohlenstoff. Schwefelkohlenstoff verhält sich wie Aether. Seines höheren specifischen Gewichts wegen lagert er sich aber, durch das Brom braungelb gefärbt, am Boden des Gefässes.

Vermittelst eines Scheidetrichters kann man das Wasser von den Bromlösungen trennen.

5. Brom und Arsen.

Einige Tropfen Brom werden in einem Kolben durch gelindes Erwärmen in dichten Dampf verwandelt und dann mit Hülfe der Vorrichtung Fig. 129, S. 184 fein gepulvertes Arsen eingeschüttet, gerade wie beim Verbrennen des Arsens in Chlorgas. Unter schwacher Feuererscheinung entstehen dichte Dämpfe von Arsenbromid.

6. Brom und Antimon.

Man verfährt mit sehr fein gepulvertem Antimon ebenso wie vorstehend. Feuererscheinung ist bei diesem Versuch nur selten wahrzunehmen (Unterschied von Chlor).

7. Brom und Zinn.

In ein Kölbchen, welches etwas flüssiges Brom enthält und schwach erwärmt wurde, wirft man erhitzte Streifchen von Stanniol, oder taucht ein zusammengerolltes Päckchen desselben, welches an einem Drath hängend über der Gasflamme erwärmt wurde, in das Bromgefäss. Unter Feuererscheinung findet die Vereinigung statt.

8. Brom und Kalium[1]).

Die von lebhafter Verpuffung begleitete Reaction beim Zusammentreffen beider Körper muss mit der gehörigen Vorsicht ausgeführt werden.

In ein kleines Becherglas, welches in der Regel bei dem Versuch zu Grunde geht, giesst man ein wenig Brom und stellt das Glas auf etwas Papier in ein hohes und grosses Becherglas analog der Fig. 89, S. 130.

Ein nicht ganz erbsengrosses, wohl abgetrocknetes und von der Rinde befreites Kaliumstückchen wird nun in einen langstieligen Löffel gelegt und dieser über dem Bromgefäss umgedreht. Sobald das Kalium herabfallend mit dem Brom in Berührung kommt, verpufft es mit Feuererscheinung. Wird zuviel Kalium auf einmal verwendet, so fliegen Stücke desselben in Folge der Explosion brennend in die Luft. Das äussere Gefäss soll nur zum Schutz gegen solches umhergespritztes Kalium

[1]) Merkwürdigerweise wird Natrium von trocknem Brom durchaus nicht angegriffen.

dienen und kann auch durch anderweitige Vorsichtsmaassregeln, z. B. durch Ausführen des Versuchs im Glaskasten des Abzugs, oder am besten in dem die Dunstabzugsöffnung im Experimentirtisch überdeckenden Cylinder, ersetzt werden. Jedenfalls ist aber das Brom enthaltende Bechergläschen in ein zweites Gefäss zu stellen, welches beim Springen des Becherglases das Brom aufnimmt.

9. Brom und Stärkemehl.

Auf angefeuchtete Stärke lässt man Bromdämpfe aus einer flüssiges Brom enthaltenden Flasche herabfallen, wobei sich die Stärke nach kurzer Einwirkung orangegelb färbt.

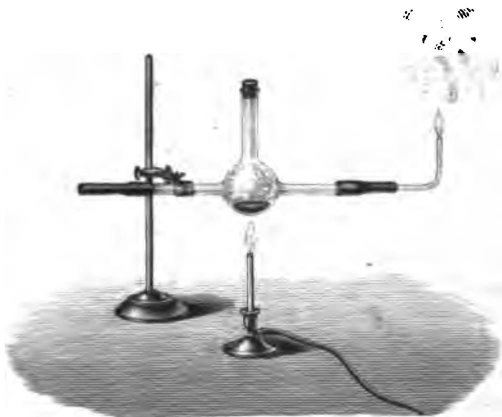
§. 3.

Bromwasserstoff, HBr.

1. Bildungsweisen des Bromwasserstoffs.

a. Qualitative Synthese des Bromwasserstoffgases. Eine Glaskugel, deren Durchmesser etwa 3 cm beträgt, ist mit drei Röhren versehen, von welchen die verticale Ansatzröhre ungefähr 1 cm Weite und 4 bis 5 cm Länge besitzt und durch einen Korkstopfen oben ver-

Fig. 158.



schlossen werden kann. Die beiden seitlichen, in einer Linie liegenden Röhren mögen dagegen etwas enger und jede 9 bis 10 cm lang genommen werden.

Dieser kleine Apparat, Fig. 158, eignet sich zu vielen Versuchen, bei welchen es gilt, das Verhalten von festen Körpern oder Flüssigkeiten in einem Gasstrom bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur zu prüfen.

Für manche Zwecke ist es gut, wenn das Glas dieser Vorrichtung schwer-schmelzbar ist; jedenfalls muss es gut gekühlt sein.

Für den vorliegenden Zweck ist das eine Ende dieser Kugelröhre mit einem Wasserstoffapparat, das andere aber mit einer nach oben gerichteten, zur offenen etwas weiten Spitze ausgezogenen Glasröhre zu verbinden.

Soll der Versuch ausgeführt werden, so giesst man durch die verticale Röhre einige Tropfen Brom in die Kugel, setzt den Kork auf und lässt den Wasserstoffstrom die Kugel passiren. Ist die Luft aus dem Apparat ausgetrieben, so entzündet man das austretende Gas und erwärmt die Kugel gelinde; es entsteht eine gelbliche Flamme, aus welcher sich dichte, feuchtes Lakmuspapier energisch röthende Dämpfe von Bromwasserstoff erheben.

Statt mit jener von mir angegebenen dreiarmigen Kugelröhre, lässt sich der Versuch auch mit einem kurzen Probirröhrchen ausführen, in welches man zunächst das Brom giesst und dann einen zwei Gasleitungsröhren tragenden Kork aufsetzt. Die Röhre, durch welche das Wasserstoffgas eintreten soll, muss bis in den unteren Theil des Probirröhrchens herabreichen, an der anderen, vertical aufwärts führenden Ausströmungsröhre zündet man das Gas an, nachdem alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist. Durch gelindes Erwärmen kann man die Verdampfung des Broms beschleunigen.

b. **Bildung von Bromwasserstoff aus Schwefelwasserstoff und Brom.** Schwefelwasserstoffwasser scheidet mit Bromwasser versetzt unter Entfärbung desselben Schwefel ab, welcher sehr fein zertheilt ist und darum der Flüssigkeit ein milchiges Ansehen verleiht.

c. **Bildung von Bromwasserstoff bei der Zersetzung von Brommetallen durch Schwefelsäure.** Um darzuthun, dass eine der Darstellungsweise des Chlorwasserstoffs analoge Gewinnungsmethode für Bromwasserstoff dieses Gas mit Bromdampf gemengt liefert, übergiesst man Krystalle von Bromnatrium oder Bromkalium mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure. Es entwickeln sich gleichzeitig braune und weisse Dämpfe, welche angefeuchtetes blaues Lakmuspapier röthen.

2. Darstellungsmethoden des Bromwasserstoffgases.

a. **Aus Bromkalium und Schwefelsäure.** Bekanntlich wird bei dieser Reaction ein Theil des Bromwasserstoffs zersetzt, indem derselbe Schwefelsäure reducirt, und sich dadurch mit Schwefligsäure-Anhydrid und Bromdampf verunreinigt. Bei Anwendung von etwas verdünnter Schwefelsäure sind diese Verunreinigungen jedoch sehr gering und können dadurch fast vollständig beseitigt werden, dass man das Gas eine Röhre passiren lässt, welche mit concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure benetzte Bimssteinstücke enthält. Die Säure selbst wirkt nur als Wasser, welches sowohl Bromdampf als auch Schwe-

fligsäure-Anhydrid zurückhält (es entsteht Schwefelsäure und Bromwasserstoff), ohne das entwickelte Bromwasserstoffgas selbst zu absorbiren.

Füllt man die Röhre (statt wie angegeben) mit feuchtem amorphem Phosphor, so werden die Bromdämpfe ebenfalls mit Leichtigkeit zurückgehalten und es resultirt ein ungefärbtes, für Vorlesungszwecke hinreichend reines Bromwasserstoffgas. Ich empfehle daher folgendermaassen zu verfahren.

In einem kleinen Kölbchen, welches mit Gasleitungs- und Trichterrohr versehen ist, übergiesst man krystallisirtes Bromkalium mit einem erkalteten Gemisch von 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser. Zweckmässig ist es, wie auch bei Chlorwasserstoff angegeben wurde, das untere Ende der Trichterröhre in ein kleines Präparatengläschen oder Wiegröhrchen zu stellen, wodurch die Trichterröhre stets mit Säure abgesperrt bleibt, ohne dass allzuviel derselben in das Entwickelungsgefäss gegossen zu werden braucht.

Im ersten Moment findet ein leichtes Aufbrausen statt, doch ohne dass eine regelmässige Gasentwickelung beginnt; dieselbe tritt erst bei gelindem Erwärmen des Kolbeninhalts ein und hört sehr rasch wieder auf, wenn die Lampe entfernt wird; hierdurch hat man die Regulirung des Gasstroms vollkommen in der Gewalt. Das entweichende Gas ist schwach gelblich gefärbt und wird deshalb durch eine 20 cm lange und 1 bis 1·5 cm weite Glasröhre geleitet, welche entweder mit concentrirter Bromwasserstoffsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthält oder locker mit amorphem Phosphor gefüllt ist. Das jenseits dieser Röhre austretende Gas ist vollständig farblos. Man leitet es durch eine lange Glasröhre bis auf den Boden eines etwas engen Cylinders. Die Füllung ist in wenigen Augenblicken vollendet, wie mit Hülfe eines brennenden Spahns zu erkennen ist, der an der Mündung des Cylinders sofort erlöschen wird.

b. Darstellung reinen Bromwasserstoffgases aus amorphem Phosphor, Brom und Wasser. Dieses Verfahren ist umständlicher als das vorhergehende und giebt nur geringe Mengen allerdings reinen Bromwasserstoffgases. In die Retorte *a* des zu verwendenden Apparats Fig. 159 wird amorpher Phosphor gebracht (1 Thl.) und hierauf die Kugelröhre *b*, welche in concentrirter Bromkaliumlösung (7·5 Thl. Bromkalium) aufgelöstes Brom (12 Thle.) enthält und deren etwas weite Röhre rechtwinklig gebogen ist, in der Weise in dem Tubulus der Retorte luftdicht befestigt, dass die Kugel abwärts hängt und keine Flüssigkeit in die Retorte gelangen kann. In den Hals der Letzteren legt man etwas feuchten (aber nicht nassen) amorphen Phosphor, welcher das Entweichen von Bromdämpfen verhindern soll und fügt dann eine mit wenig Quecksilber abgesperrte Sicherheitsröhre *c* an, deren Zweck ist, das Zurücksteigen des Quecksilbers der pneumatischen Wanne in die Retorte zu verhindern. Durch Umdrehen der Kugelröhre lässt man etwas Bromlösung auf den Phosphor fliessen und erwärmt. Das Bromwasserstoffgas

wird, wenn die Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, über Quecksilber

Fig. 159.

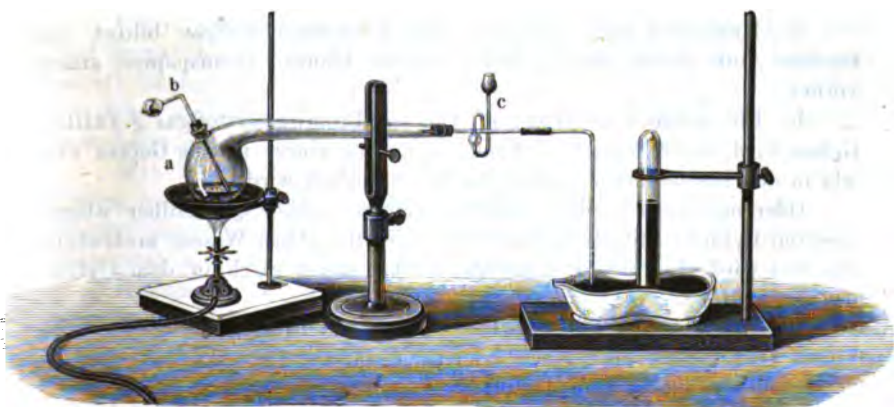


Fig. 160.

aufgefangen. Wird die Gasentwickelung schwächer, so lässt man eine neue Portion der Bromlösung zufliessen.

Statt der Kugelröhre kann man recht zweckmässig auch eine mit Glashahn versehene Trichterröhre, Fig. 160, mit langer Röhre verwenden.

Es erleichtert das Einfliessen der Bromlösung sehr, wenn man die Gasleitungsröhre möglichst weit in dem Quecksilber der Wanne in die Höhe hebt, so dass der Druck schwächer wird.

c. Darstellung wässriger Säure.

α. Aus Schwefelwasserstoff und Brom. Schwefelwasserstoffgas wird in starkes Bromwasser geleitet, welchem man von Zeit zu Zeit, wenn es entfärbt ist, einige Tropfen Brom zufügt. Unter Schwefelabscheidung verschwindet die Farbe des Broms.

β. Aus Phosphor, Brom und Wasser. Zur Gewinnung der zu den Reactionen nöthigen Säure verfährt man folgendermaassen:

In einer Retorte übergiesst man 1 Thl. amorphen Phosphor mit 15 Thln. Wasser und lässt allmälig aus einer Hahntrichterröhre (s. o.) 10 Thle. Brom in kleinen Portionen unter Umschwenken zufliessen.

Die Reaction findet anfangs ziemlich heftig statt, gegen Ende der Operation muss aber meist gelinde erwärmt werden, um alles Brom an Wasserstoff zu binden. Schliesslich destillirt man, nachdem an Stelle des Hahntrichters ein Thermometer eingeschoben wurde, die Bromwasserstoffsäure ab, wobei sich der Siedepunkt allmälig bis auf 125° erhöht. Die hier übergehende Säure ist die concentrirteste.

Die Destillation ist zu zeitraubend, um in der Vorlesung selbst ausgeführt zu werden.

3. Eigenschaften und Zersetzungen der Bromwasserstoffsäure.

a. Reaction auf Lakmus. Das Bromwasserstoffgas bildet an feuchter Luft dichte, weisse Nebel, welche blaues Lakmuspapier stark röthen.

b. Löslichkeit in Wasser. Ein mit Bromwasserstoffgas gefülltes Gefäss wird unter Wasser geöffnet. Letzteres stürzt in das Gefäss ein wie in den leeren Raum, indem das Gas absorbirt wird.

Oder man lässt in einen mit Gas erfüllten, über Quecksilber abgesperrten Cylinder mit Hülfe einer Hakenpipette etwas Wasser eintreten. Das Gas wird absorbirt und das Quecksilber steigt rasch in dem Cylinder in die Höhe.

c. Zerlegung durch Chlor. In ein mit Bromwasserstoffgas gefülltes Gefäss lässt man einen langsamen Chlorstrom eintreten; sofort entstehen braunrothe Bromdämpfe.

4. Brommetalle; Bildung derselben.

a. Aus Brom und Metall. Die Vereinigung erfolgt bei Kalium unter Explosion, bei Zinn unter Erglühen u. s. w. (s. o.)

Bromwasser löst Eisenfeile oder Zinkpulver ohne Gasentwickelung zu Brommetallen, wobei die gelbrothe Farbe der Bromlösung verschwindet. Bei Zink wird die Flüssigkeit vollständig entfärbt, bei Eisenpulver nimmt sie eine hellbräunliche Farbe an.

b. Aus Brom und Metalloxyd resp. -hydroxyd. Neben bromsaurem resp. unterbromigsaurem Salz bildet sich Brommetall beim Auflösen von Brom in Kali- oder Natronlauge. Hierbei verschwindet die braune Farbe des Broms.

c. Aus Bromwasserstoff und Metall. Starke wässerige Bromwasserstoffsäure löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. Nimmt man die Reaction im Reagenzröhrchen vor, dessen Oeffnung durch einen Kork verschlossen ist, welcher eine Glasröhre trägt, so kann man die Gasentwickelung durch gelindes Erwärmen unterstützen und den entweichenden Wasserstoff oben entzünden. Da man auf weitere Entfernung hin das schwache Flämmchen nicht wahrnehmen wird, so ist es durch Einhalten eines dünnen Platindraths kenntlich zu machen, oder dadurch, dass man ein Hölzchen an der Wasserstoffflamme entzündet.

d. Aus Bromwasserstoff und Oxyden oder Hydroxyden. In wässriger Bromwasserstoffsäure lösen sich Zinkoxyd, gebrannter Kalk oder gebrannte Magnesia leicht und ohne Gasentwickelung (letztere sofern sie kohlensäurefrei sind).

Ebenso lösen sich gleichfalls ohne Gasentwickelung die entsprechenden Hydroxyde.

4. **Reactionen der Bromwasserstoffsäure und der löslichen Metallbromide.**

Chlorwasser scheidet Brom aus, welches die Flüssigkeit gelb färbt und beim Schütteln mit Aether oder Schwefelkohlenstoff in diese Lösungsmittel übergeht. Ein grosser Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden, da dann in Folge der Bildung von Chlorbrom die gelbe Farbe wieder verschwindet.

Mit Braunstein und concentrirter Schwefelsäure erhitzt geben alle Brommetalle braunrothe Dämpfe von Brom. Diese Reaction, welche auch zur Darstellung des Broms diente (s. o.), kann in kleinem Maassstab in einem Probirröhrchen ausgeführt werden.

Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt einen gelblichweissen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bromsilber, der sich vom Chlorsilber durch seine Schwerlöslichkeit in Ammoniakflüssigkeit unterscheidet.

§. 4.

Unterbromige Säure, BrOH.

a. Bildungsweise derselben. Diese Säure entsteht bei Einwirkung von Bromwasser auf Quecksilberoxyd, analog der unterchlorigen Säure.

b. Bromwasser zu kalter Lösung von salpetersaurem Silber gefügt, scheidet die Hälfte des Broms als Bromsilber ab, während unterbromige Säure gelöst bleibt und der Flüssigkeit bleichende Eigenschaft verleiht.

Das Bromwasser entfärbt sich sofort und die ganz farblose, kalte Flüssigkeit bleicht zugefügte Lakmus- oder Indigotinktur sehr energisch.

c. Brom (Bromwasser) löst sich in verdünnter, kalter Kalilauge unter Bildung von Bromkalium und unterbromigsaurem Kalium nach der Gleichung $2KOH + 2Br = KBr + KOBr + HOH$.

Die gelbrothe Farbe des Bromwassers verschwindet natürlich vollständig, was als sichtbares Zeichen der Reaction gelten mag.

§. 5.

Bromsäure, BrO_3H.

1. **Darstellung bromsaurer Salze.**

a. In concentrirte Kalilauge, welche in einem Probirröhrchen oder Kölbchen enthalten ist, wird unter Umschütteln Brom eingegossen, bis sich die Flüssigkeit bleibend gelb färbt. Dieselbe wird hierauf zum

Sieden erhitzt und dann das Gefäss durch auffliessendes Wasser abgekühlt. Das entstandene Bromkalium bleibt gelöst, während sich bromsaures Kalium als schwerlösliche Krystallmasse ausscheidet.

b. Eine interessante Umsetzungsweise ist folgende:

Man leitet Chlorgas in eine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium, bis eben Kohlensäure-Entwickelung eintritt, und trägt dann in die jetzt Chlorkalium, freie unterchlorige Säure und saures kohlensaures Kalium enthaltende Flüssigkeit Brom ein.

Unter Entweichen von Chlorgas entsteht bromsaures Kalium, welches sich als sehr schwerlösliches Salz sehr bald krystallinisch ausscheidet.

Bei diesem Process wird das Chlor durch das Brom aus seiner Verbindung ausgetrieben.

Jod.

§. 1.

Gewinnung des Jods.

1. In der auch zur Bromgewinnung verwendeten Retorte werden 3·5 g Jodkalium (welches eingedampfte Jodlauge repräsentiren mag) mit 7 g Braunsteinpulver und 100 cbcm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 dem Gewicht, 1 : 6 dem Vol. nach) erhitzt, nachdem die Masse mit einem Glasstab gut durchgerührt worden war.

In dem Hals der Retorte und in der nur wenig abzukühlenden Vorlage verdichten sich die violetten Joddämpfe zu Krystallen.

2. Eine concentrirte Jodkaliumlösung, welche die Jodlauge vorstellt, wird mit starkem Chlorwasser versetzt. Es tritt Braunfärbung der Flüssigkeit ein, und festes Jod scheidet sich aus, welches durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen ist.

§. 2.

Versuche über Eigenschaften und Reactionen des Jods.

1. Schmelzen des Jods.

Um das Schmelzen des Jods zu zeigen, erwärmt man in einem trocknen Glaskolben über directer Gasflamme vorsichtig etwa eine Messerspitze voll Jod, bis dasselbe zur braunen Flüssigkeit geschmolzen ist, was bei 113⁰ eintritt.

2. Verdampfen des Jods.

In einer Retorte, Fig. 161, erhitzt man (einige Messerspitzen voll) Jod vorsichtig über der Gaslampe. Die Joddämpfe condensiren sich

anfangs im oberen Theil der Retorte, treten aber schliesslich grösstentheils in deren Hals oder in die angeschobene Vorlage.

Das Erhitzen ist so lange fortzusetzen, bis der Retortenbauch unten ganz leer und farblos ist.

Schöner und dichter erhält man den Joddampf, wenn man etwas

Fig. 161.



gepulvertes Jod in einen nicht bis zum Glühen erhitzten kleinen Porcellantiegel streut.

3. Jod und Lösungsmittel.

Wasser wird mit gepulvertem Jod in einer Flasche geschüttelt. Die sehr geringe Menge des gelösten Jods färbt das Wasser bräunlich.

Alkohol löst viel Jod zur dunkelbraunen Flüssigkeit (Jodtinctur); desgleichen Aether.

Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen das Jod zu prächtig dunkel violetten Flüssigkeiten.

Jodkaliumlösung vermag eine ziemlich grosse Menge Jod aufzunehmen und erhält dabei eine dunkelbraune Farbe.

4. Krystallisation.

a. Durch Sublimation siehe oben.

b. Aus Lösungen. Eine Lösung von Jod in Aether (braun) oder Schwefelkohlenstoff (violett) wird in ein grosses Uhrglas gegossen. Nach wenigen Minuten ist das Lösungsmittel verdunstet und es haben sich prächtige Jodkrystalle abgeschieden.

5. Jod und Stärke.

Angefeuchtete Stärke oder besser Stärkekleister wird durch Jod und freies Jod enthaltende Lösungen intensiv blau gefärbt.

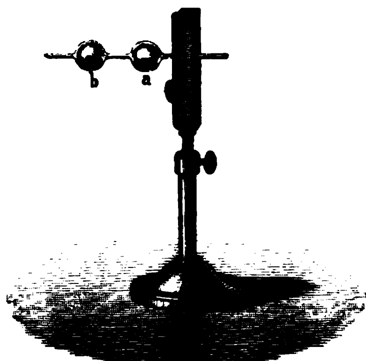
Einige Tropfen dünnen Stärkekleisters versetzt man mit viel Wasser und soviel Jodwasser, dass die Flüssigkeit blau erscheint. Erhitzt man eine Probe dieser hellblauen Flüssigkeit in einem Kölbchen oder Probir-

röhrchen, so verschwindet die blaue Farbe, kehrt aber beim Abkühlen des Gefässes durch kaltes Wasser wiederum zurück [1]).

6. Jod und Quecksilber.

In die eine Kugel *a* der Kugelröhre Fig. 162 wird etwas Quecksilber, in die andere *b* ein wenig Jod gebracht und dann die Röhre links von *b* zugeschmolzen oder auf sonstige Art, z. B. mit Kautschukschlauch und Glasstab, verschlossen. Erhitzt man nun das Jod bis es verdampft, so gelangt sein Dampf in die Kugel *a* und es findet von Feuererscheinung begleitete Vereinigung des Jods mit dem Quecksilber statt. Das Reactionsproduct Quecksilberjodid bildet eine theils geschmolzene, theils sublimirte rothe oder gelbe Masse.

Fig. 162.



§. 3.

Jodwasserstoff, HJ.

1. Bildungsweisen des Jodwasserstoffs.

a. Synthetische Bildung. Auf gleiche Weise wie bei Bromwasserstoff lässt sich die Bildung des Jodwasserstoffs nicht beobachten, weil dieser durch die Hitze der Flamme, kaum erzeugt, wieder zerlegt wird. Die Vereinigung von Jod und Wasserstoff findet schon bei schwacher Glühhitze statt und daher erhält man den gewünschten Effect, wenn man die rechts befindliche Seitenröhre des Apparats Fig. 158, S. 228 durch eine untergestellte Lampe zum schwachen Glühen erhitzt, während der mit Joddampf beladene Wasserstoff durchströmt [2]). Zuerst wird das Jod in die Kugel gebracht, dann Wasserstoffgas durchgeleitet, hierauf die Röhre stromabwärts erhitzt und erst dann das Jod durch Erwärmen der Kugel in Dampf verwandelt. Es treten dichte weisse, sauer reagirende Nebel auf, wenn ein feuchter blauer Lakmuspapierstreifen in den unentzündet austretenden Gasstrom gehalten wird.

---

[1]) Jodirte Stärkelösung von grosser Haltbarkeit bereitet man nach R. Böttger folgendermaassen: 5 g Arrowroot, 500 cbcm Wasser und 20 g Chlorzink werden eine halbe Stunde lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht. Nach dem Erkalten ist 1 l Wasser zuzufügen, in welchem 2 g Jodcadmium oder Jodzink gelöst sind. Die Flüssigkeit schimmelt nicht und ist ein empfindliches Reagenz auf salpetrige Säure, Chlor u. s. w.

[2]) Auch eine gewöhnliche, einfache Kugelröhre eignet sich recht gut zu diesem Versuch; nur ist das Jod weniger bequem nachzufüllen.

Dass die starke Hitze einer Flamme das Jodwasserstoffgas wieder zerlegt, empfehle ich einfach durch Entzünden des Gasstroms zu zeigen. Aus der gelben Flamme erheben sich keine weissen, sondern violette Dämpfe und eine in die Flamme gehaltene, kalte Porcellanschale bedeckt sich mit braungelbem Jod.

b. Bei Zersetzung von Jodmetallen durch Säuren erhält man kein reines Jodwasserstoffgas.

α. Jodkaliumkrystalle übergiesst man mit etwas concentrirter Schwefelsäure. Es entwickeln sich weisse, sauer reagirende Dämpfe von Jodwasserstoff, gleichzeitig aber auch violetter Joddampf. In Folge der Zersetzung der Schwefelsäure durch Jodwasserstoff bildet sich ausserdem schweflige Säure und Schwefelwasserstoffgas, welches Letztere, wenn die erste Dampfwolke verflogen ist, mit Hülfe eines mit Bleiacetatlösung getränkten Fliesspapierstreifens nachgewiesen werden kann.

Dieser Versuch zeigt gleichzeitig die bedeutende Reductionskraft des Jodwasserstoffs.

β. Auch eine concentrirte Jodkaliumlösung entwickelt beim Eingiessen von viel concentrirter Schwefelsäure Jodwasserstoff und Joddämpfe.

2. Darstellungsmethoden des Jodwasserstoffs.

a. Jodwasserstoffgas. In eine tubulirte Retorte, Fig. 163, von etwa 300 cbcm Inhalt, welche rothen Phosphor enthält, lässt man durch

Fig. 163.



einen Hahntrichter eine Lösung von 2 Thln. Jod in 1 Thl. wässeriger Jodwasserstoffsäure von 1·7 specif. Gewicht tropfen.

Anfangs findet die Wirkung ohne äussere Wärmezufuhr statt, später, nachdem Alles eingetragen, ist die Reaction durch gelindes Erwärmen zu unterstützen.

Beginnt man mit dem Erwärmen etwas zu früh, so sublimirt Jodphosphonium, was bei enger Leitungsröhre ein Verstopfen derselben verursachen könnte. Es ist deshalb zweckmässig, eine weite Gasleitungsröhre anzuwenden.

Lässt die Gasentwickelung trotz fortgesetztem Erwärmen nach, so öffnet man den Hahn des Trichters und lässt von Neuem Jodlösung zufliessen u. s. f., so lange noch Phosphor in der Retorte ist. Hat man keine concentrirte Jodwasserstoffsäure zur Verfügung oder will ihre Anwendung vermeiden, so übergiesst man den rothen Phosphor mit einer 2 mm hohen Schicht Wasser und fügt pulverisirtes Jod hinzu. Die Gasentwickelung beginnt oft erst beim Erwärmen.

Jodwasserstoffgas kann weder über Wasser noch Quecksilber aufgefangen werden; man sammelt es, wie bei Chlor angegeben wurde, indem man das Gas bis auf den Boden enghalsiger, trockner Flaschen leitet.

b. Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure.

Feingepulvertes Jod wird in Wasser suspendirt und in die in einem Kölbchen befindliche Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas in langsamem Strom eingeleitet. Die sich zunächst bildende Jodwasserstoffsäure löst das übrige Jod auf und wenn nun Schwefelwasserstoff in stärkerem Strom eintrittt, so findet energische Zersetzung desselben statt.

Das Jod kann man auch gleich anfangs in wässriger Jodwasserstoffsäure oder in Jodkaliumlösung lösen und sofort Schwefelwasserstoffgas in starkem Strom einleiten. Unter Schwefelabscheidung wird alles Gas absorbirt und die Flüssigkeit entfärbt.

3. Eigenschaften und Zersetzungen der Jodwasserstoffsäure.

a. Reaction auf Lakmus. Jodwasserstoffgas bildet an feuchter Luft dichte, weisse Dämpfe, welche genässtes blaues Lakmuspapier röthen.

b. Jodwasserstoffgas und Wasser.

Die bedeutende Löslichkeit des Jodwasserstoffgases in Wasser kann durch analoge Versuche wie bei Bromwasserstoffgas constatirt werden.

Wässrige Jodwasserstoffsäure vermag viel Jod aufzulösen; es entsteht alsdann eine dunkelbraune Flüssigkeit.

Die wässrige Jodwasserstoffsäure färbt sich an der Luft bei längerem Stehen in Folge von Jodausscheidung gelb oder braun. Will man solche Säure farblos haben, so sind einige Kupferdrehspähne in dieselbe zu werfen, welche das freie Jod nach kurzer Zeit aufnehmen. Das entstehende Jodkupfer löst sich nicht in der Säure, sondern bleibt an dem übrigen Kupfer haften, oder setzt sich als weisslicher Schlamm zu Boden [1]).

---

[1]) Ob unter allen Umständen die Flüssigkeit frei von Kupfer bleibt, muss dahingestellt bleiben. In käuflicher Jodwasserstoffsäure fand ich bedeutende Mengen von Jodkupfer, welches die Reinheit der Reactionen in empfindlichster Weise störte.

c. Zersetzung des Jodwasserstoffgases in der Hitze. Beim Erhitzen zerfällt Jodwasserstoffgas in seine Bestandtheile.

Ich empfehle den Gasstrom durch eine leere zweikugelige Glasröhre zu leiten, deren erste Kugel durch eine Gasflamme zum Glühen erhitzt wird. In der Kugel bildet sich plötzlich eine rothe Flamme, und die zweite stromabwärts gelegene Kugel füllt sich mit dichten, violetten Dämpfen, welche aus der Röhrenöffnung sammt noch unzersetzten Jodwasserstoffnebeln austreten.

So ausgeführt ist der Versuch bei Weitem interressanter, als wenn man nur einen glühenden Glasstab in ein mit Jodwasserstoffgas gefülltes Gefäss taucht. Siehe auch S. 236, §. 3, 1, a.

d. Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Chlor.

α. In eine Jodwasserstoffgas enthaltende Flasche leitet man Chlorgas in langsamem Strom. Augenblicklich entstehen in Folge der Jodausscheidung tief violette Dämpfe, welche allmälig unter Chloraufnahme in eine braune, flüchtige Flüssigkeit, Chlorjod übergehen. Der Versuch ist über dem Dunstabzugsrohr vorzunehmen.

β. Wässrige Jodwasserstoffsäure mit ganz wenig Chlorwasser versetzt färbt sich durch ausgeschiedenes Jod braungelb. Ueberschuss von Chlor bewirkt vollständige Entfärbung.

e. Die Zersetzung des Jodwasserstoffgases durch rauchende Salpetersäure findet unter Feuererscheinung statt.

Zu Jodwasserstoffgas, welches sich in einem kleinen Glascylinder oder Stöpselglas befindet, giesst man aus einem Probirröhrchen rasch etwas heisse, roth rauchende Salpetersäure; alsbald schlägt eine rothe Flamme empor und es treten violette Joddämpfe auf.

4. Jodmetalle.

a. Bildung derselben.

α. Durch directe Vereinigung der Elemente. Die Bildung von Jodquecksilber unter Feuererscheinung wurde bereits oben angeführt (S. 236).

Eisenpulver, *ferrum limatum alkoholisatum*, wird mit gepulvertem Jod und etwas Wasser erhitzt, wobei sich das Eisen zu einer braunen Flüssigkeit auflöst.

β. Aus Jod und Metalloxyden resp. -hydroxyden. Neben jodsaurem Salz bildet sich Jodmetall beim Auflösen von Jod in Kali- oder Natronlauge. Alkoholische etc. Jodlösung wird durch Natronlauge entfärbt.

γ. Aus Metall und Jodwasserstoffsäure. Magnesiumdrath oder granulirtes Zink lösen sich mit Leichtigkeit und unter starker Wasserstoffentwickelung in concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Nimmt man die Reaction in einem mit Kork und Gasleitungsröhre

versehenen Probirrohr vor, so lässt sich das austretende Wasserstoffgas (nachdem die Luft ausgetrieben ist!) entzünden.

δ. Aus Metalloxyden resp. -hydroxyden und Bromwasserstoff. Zinkoxyd oder gebrannte Magnesia lösen sich leicht in Jodwasserstoffsäure ohne Gasentwickelung. Aetzkalk bewirkt starke Erhitzung, welche Aufschäumen der Jodwasserstoffsäure veranlasst.

Ohne Gasentwickelung erfolgt die Auflösung der entsprechenden Hydroxyde; ferner Eisenhydroxyd etc.

5. Reactionen der Jodwasserstoffsäure und der löslichen Metalljodide.

a. Lösung von salpetersaurem Silber fällt gelbliches Jodsilber, welches in verdünnter Salpetersäure unlöslich und in Salmiakgeist sehr schwerlöslich ist.

b. Chlorwasser scheidet Jod aus, welches die Flüssigkeit bräunt und beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform diese Lösungsmittel violett färbt, indem es in dieselben übertritt und dem Wasser entzogen wird.

Ein grosser Ueberschuss von Chlorwasser ist zu vermeiden, da sonst Entfärbung eintritt.

c. Fügt man der auf ein Jodmetall etc. zu prüfenden, kalten Flüssigkeit einige Tropfen Stärkekleister zu, und hierauf das Chlorwasser, so bewirkt das frei werdende Jod intensive Blaufärbung der Flüssigkeit in Folge der Bildung von Jodstärke. Ueberschüssiges Chlor zerstört die Farbe.

Schärfer noch wird die Reaction, wenn man statt des Chlorwassers eine Lösung von salpetrigsaurem Kalium verwendet und die etwas Jodmetall (Jodkalium z. B.) enthaltende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure sauer macht.

d. Jodmetalle entwickeln, wenn sie mit feingepulvertem Braunstein und concentrirter Schwefelsäure erwärmt werden, violette Joddämpfe (siehe oben Gewinnungsweise des Jods). Der Versuch kann als Reaction in ganz kleinem Maassstab in einem Probirröhrchen ausgeführt werden.

§. 4.

Jodsäure, JO_3H.

1. Bildungsweisen der Jodsäure.

a. Beim Auflösen von Jod in concentrirter, heisser Kalilauge bildet sich jodsaures Salz neben Jodmetall. Ersteres scheidet sich als weisses Krystallpulver sofort oder beim Abkühlen aus. Wird die Flüssigkeit wiederum erhitzt, so dass alles gelöst ist, und man fügt verdünnte Schwe-

felsäure oder Salzsäure zu, so scheidet sich sämmtliches Jod als solches aus, indem Jodsäure und Jodwasserstoff sich gerade auf zu Wasser und Jod umsetzen.

b. Beim Zusammentreffen von pulverisirtem Jod mit überschüssigem Chlorwasser und viel Wasser entsteht eine farblose Lösung, welche Chlorwasserstoff und Jodsäure enthält; bei zu wenig Wasser bleibt Chlorjod gelöst.

2. Darstellung der Jodsäure.

Fein gepulvertes Jod wird in einer mit Glasstopfen versehenen Retorte mit sehr concentrirter Salpetersäure (1·5 specif. Gew.) gekocht. Die in die abgekühlte Vorlage überdestillirte Säure giesst man bei wirklicher Gewinnung des Präparats von Zeit zu Zeit wieder in die Retorte zurück. Das Jod löst sich allmälig völlig als Jodsäure auf; die Operation erfordert aber viele Stunden bis zu ihrer Vollendung.

Will man nur die Thatsache der Oxydation constatiren, so empfehle ich den Versuch in einem kleinen Kölbchen anzustellen und nach kurzem Kochen die Säure klar abzugiessen, dann zu verdünnen und zu filtriren.

Um das noch unoxydirte, in der bräunlichen Flüssigkeit gelöste Jod zu entfernen, schüttelt man sie mit Schwefelkohlenstoff, welcher alles freie Jod aufnimmt. Die klar abgegossene oder vom suspendirten Schwefelkohlenstoff durch ein nasses Filter abzufiltrirende, farblose Flüssigkeit, wird mit einem Tropfen Stärkekleister und dann mit ganz wenig wässriger schwefeliger Säure oder Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Augenblicklich tritt die Bildung von blauer Jodstärke ein (Reaction auf Jodsäure).

3. Eigenschaften und Zersetzungen der Jodsäure, resp. ihres Anhydrids.

a. Wasserfreie[1]) Jodsäure zerfällt beim Erhitzen im trocknen Probirröhrchen in Sauerstoff und violetten Joddampf. Die Anwesenheit des Sauerstoffs lässt sich durch Einführen eines glimmenden Holzspahns constatiren.

b. Ein inniges Gemisch von etwa gleichen Theilen Kohlenpulver mit Jodsäure-Anhydrid liefert beim Erhitzen in einem trocknen Reagenzröhrchen alles Jod der Jodsäure als violetten Dampf, während die Kohle sich unter schwachem Erglühen des Sauerstoffs bemächtigt.

c. Jodsäure-Anhydrid und Zucker oder Schwefel. Eine Messerspitze voll feingepulvertes Jodsäure-Anhydrid wird mit etwa gleich viel Schwefelblumen oder pulverisirtem Rohrzucker gemischt und im trocknen Reagenzröhrchen erhitzt. Unter lebhafter Feuererscheinung und Verpuffung tritt die Reaction ein.

---

[1]) Aus wasserhaltiger, krystallisirter Jodsäure lässt sich das Anhydrid leicht durch Erhitzen auf 180° (bis sich Joddämpfe entwickeln) darstellen.

d. Auch die wässrige Lösung des Jodsäurehydrats wirkt energisch oxydirend.

Schwefelwasserstoffgas oder starkes Schwefelwasserstoffwasser giebt mit Jodsäurelösung Ausscheidung von Schwefel und Jod, welches Letztere sich mit brauner Farbe in der gebildeten Jodwasserstoffsäure löst. Bei Ueberschuss an Schwefelwasserstoff tritt schliesslich wiederum Entfärbung der anfangs braungewordenen Flüssigkeit ein, da alles Jod in Jodwasserstoff übergeht.

4. Reactionen der Jodsäure und der löslichen jodsauren Salze.

Die Lösungen der Jodsäure oder ihrer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Salze geben mit Stärkekleister versetzt keine Jodreaction; Zusatz einiger Tropfen eines Reductionsmittels, z. B. Schwefelwasserstoffwasser oder wässriger schwefliger Säure bewirken in Folge der Ausscheidung von Jod die Bildung blauer Jodstärke.

Jodsäure und Jodwasserstoff zersetzen sich gegenseitig unter Abscheidung ihres Jodgehalts.

Die gemischten Lösungen von jodsauren Alkalien und Jodmetallen scheiden auf Zusatz von verdünnten Säuren, z. B. Schwefelsäure, Jod aus, welches bei Gegenwart von Stärkekleister die Bildung blauer Jodstärke verursacht.

§. 5.

Jodstickstoff.

1. Bildungsweise.

Concentrirte alkoholische Jodlösung wird mit concentrirtem Salmiakgeist vermischt. Der entstehende schwarze Niederschlag ist sogenannter Jodstickstoff.

2. Darstellung.

Am Tage vor der betreffenden Vorlesung vertheilt man in etwa 3 bis 4 Porcellanschälchen kleine Portionen (je eine Messerspitze voll) sehr fein gepulverten Jods und übergiesst dasselbe mit concentrirtem Salmiakgeist. Nach einer halben Stunde, während dessen der Inhalt der Schalen öfters mit einem Glasstab umgerührt worden war, giesst man die Flüssigkeiten sammt dem schwarzen Bodensatz auf ein Filter von 8 bis 10 cm Radius, wäscht den Jodstickstoff mit etwas Alkohol so lange aus, bis Letzterer nur noch stark gelb, aber nicht mehr dunkelbraun (von freiem Jod) gefärbt abläuft und verdrängt schliesslich den Alkohol durch destillirtes Wasser. Ist Letzteres gut abgetropft, so nimmt man das Filter aus dem Trichter, legt es auf einer Glasplatte völlig auseinander und vertheilt den noch überall stark feuchten Jodstickstoff mit Hülfe

eines Hornspatels auf der einen Halbkreisfläche. Hierauf deckt man die andere Filterhälfte darüber, drückt sie mit der Hand fest und zerschneidet mit der Scheere das Filter in lauter etwa 2 bis 3 qcm grosse Stückchen. Diese sind sofort auf eine grosse Papiertrommel zu legen, die man durch Bespannen eines 30 bis 40 cm Durchmesser besitzenden, metallenen Topfes oder Kessels mit Fliesspapier hergestellt hat.

Es ist wesentlich, dass die einzelnen, den Jodstickstoff enthaltenden Filterstückchen sich nirgends berühren, sondern möglichst weit von einander auf der Trommel vertheilt sind. Letztere wird nun im Vorlesungs-

Fig. 164.



saal an einem Ort aufgestellt, wo kein Unberufener in die Nähe kommt; eine durch ein Brett abgesperrte Ecke des Saales wird sich am besten hierzu eignen.

Ueber Nacht trocknet der Jodstickstoff vollständig aus und man muss daher am anderen Tag vermeiden, in seiner Nähe durch Thürzuschlagen u. s. w. heftige Erschütterungen hervorzubringen, damit er nicht vorzeitig explodirt.

3. Verpuffung des Jodstickstoffs.

Um die einzelnen Filterstückchen von der Papiertrommel, welche nicht bewegt werden darf, abheben zu können, ohne dass Explosion eintritt, ist eine metallene Zange (oder eine Tiegelzange der gewöhnlichen Form), Fig. 165, am geeignetsten, wenn deren Enden zugeschärft sind. Mit etwas sicherer Hand kann man ohne jegliches Risiko ein Filterstückchen nach dem anderen mit einer solchen Zange wegnehmen.

Fig. 165.



Die äusserst leichte Verpuffung des Jodstickstoffs lässt sich am besten in der Weise zeigen, dass man eins jener Papierstückchen $^1/_2$ Meter hoch über einer Tischplatte herabfallen lässt. Sowie es den Tisch berührt, tritt Explosion mit lautem Knall und dichten braunen und violetten Dämpfen ein.

Ist es gelungen, ein Filterstückchen auf den Tisch zu legen, so kann man es einfach durch Betupfen mit dem Finger zur Verpuffung bringen.

Wird ein Jodstickstoff enthaltendes Papierchen über oder in eine Gasflamme gehalten, so erlöscht diese bei der Explosion.

Berührt man schliesslich die noch auf der Papiertrommel befindlichen Filterstückchen von oben mit der Zange, so explodiren sie und schlagen Löcher in das gespannte Papier.

Konnte das angegebene, sehr bewährte Verfahren nicht mehr rechtzeitig ausgeführt werden, so dient als Nothbehelf, dass man die Filterstückchen auf einem Brett in der Nähe des geheizten Ofens während der Vorlesung selbst trocknen lässt, wo sie dann meist von selbst explodiren, oder dass man sie noch feucht auf eine Metallplatte legt, welche über ein erhitztes Wasserbad gedeckt ist.

§. 6.

Einfach-Chlorjod, JCl.

Darstellung. Fein gepulvertes Jod wird in einem Kölbchen mit starkem Königswasser gekocht, wobei Lösung erfolgt. Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether.

Die Flüssigkeit wird auf einen Scheidetrichter gegossen und, wenn die untere Schicht abgelaufen ist, eine Glasschale oder grosses Uhrglas untergestellt, um die ätherische Lösung aufzusammeln. Auf einem erwärmten Wasserbad lässt man den Aether verdunsten, zuletzt ohne Erwärmen und erhält ein braunrothes Oel als Rückstand, welches am besten durch Destillation und Auffangen des zwischen 100 und 102^0 übergehenden Antheils in Krystallen erhalten werden könnte. Durch Abkühlung allein ist es schwer ein unreines Rohproduct zum Krystallisiren zu bringen. Der Zeitersparniss halber wird man sich jedenfalls mit der Herstellung des flüssigen Chlorjods begnügen.

§. 7.

Dreifach-Chlorjod, JCl_3.

Darstellung. In eine mit trocknem Chlorgas gefüllte Flasche wird etwas gepulvertes Jod eingestreut. Sofort schmilzt dasselbe zu Einfach-Chlorjod, welches man durch Neigen des Gefässes an dessen Wänden sich ausbreiten lässt, wobei es in Folge von weiterer Chloraufnahme zu gelbrothen Krystallen von Dreifach-Chlorjod erstarrt.

Fluor.

§. 1.

Fluorwasserstoff, HFl.

Die Darstellung der Säure selbst bietet nichts Bemerkenswerthes, man wird sich daher mit der Vorzeigung der Platin- und Bleiretorten begnügen, in welchen der Process vorgenommen zu werden pflegt.

Glasätzen.

a. Mit Fluorwasserstoffgas. Eine Glasplatte wird durch Hin- und Herschwenken über einer Gasflamme oder auf sonst eine Weise vorsichtig so weit erhitzt, dass daraufgelegtes Wachs schmilzt. Durch Neigen der Platte bringt man es leicht dahin, dass ein gleichmässiger Wachsüberzug auf der einen Seite des Glases gebildet wird. Nach dem Erkalten zeichnet man mit Hülfe eines metallenen Stiftes (einer Stricknadel z. B.) Schriftzüge in das Wachs oder legt die Platte mit der Wachsseite nach oben auf eine beliebige Zeichnung und fährt deren durch das Wachs durchscheinende Linien mit dem Stift nach.

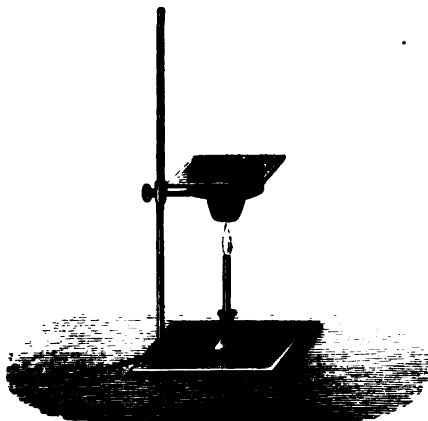
Zu beachten ist hierbei, dass überall in den zu ätzenden Linien das Glas völlig bloss gelegt werden muss.

Damit das Wachs beim Aetzen nicht abschmilzt, versieht man die zu verwendende Bleischale mit einem gut passenden etwa 4 cm hohen Rand aus Pappendeckel, welcher mit einer Schnur festzubinden ist. Auf diesen Papierrand legt man dann die Glasplatte, nachdem in der Schale feingepulverter Flussspath mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnflüssigen Brei angerührt worden ist.

Durch eine kleine Gasflamme wird der Boden der Bleischale gelinde erwärmt.

Statt einer solchen kann man sich auch eines grossen Platintiegels bedienen, der in den Boden einer starken Pappschachtel (nach Art der runden Apothekerschachteln) eingesetzt ist. Das Loch in dem Boden der Schachtel ist so gross, dass der dicht schliessende Tiegel möglichst weit unten hervorsieht. In den Tiegel bringt man Flussspath nebst Schwefelsäure, legt die Glasplatte oben auf die Oeffnung der Schachtel und erhitzt den Tiegel von unten her durch eine kleine Gasflamme.

Fig. 166.



Nach etwa 5 Minuten ist die Aetzung in der Regel vollendet. Während dieser Zeit treten stets an einzelnen Stellen des Apparates, Fig. 166, Flusssäuredämpfe aus, deren saure Reaction man mit Hülfe angefeuchteten Lakmuspapiers zeigen kann.

Da beim Wegnehmen der fertig geätzten Platte eine grosse Menge dichter Flusssäuredämpfe in das Zimmer gelangen würde, so ist es zweckmässig, vorher den Apparat in einen Abzugsschrank zu stellen. Damit dessen Glasfenster jedoch nicht trüb geätzt werden, so lasse man den Apparat nicht offen stehen, sondern bedecke ihn mit irgend einer Platte.

Die geätzte Glasplatte wird zunächst mit Wasser abgespült, worauf mit Hülfe eines Messers die Hauptmenge des Wachses wegzuschaben ist. Vollständig lässt sich dann das übrige Wachs durch Reiben mit einem in Terpentinöl getauchten Tuche entfernen.

Um die Zeichnung gut sichtbar zu machen, kann man schliesslich noch mit einem in Indigo oder Berlinerblau getauchten Läppchen Farbe in die geätzten Striche einreiben.

b. Um mit wässeriger Flusssäure, oder mit einem Brei aus Flussspath und Schwefelsäure direct zu ätzen, versieht man die mit Wachs überzogene und radirte Glasplatte mit einem Wachsrand und giesst die wässerige Flusssäure oder einen dünnflüssigen Brei aus gepulvertem Flussspath und concentrirter Schwefelsäure in das so gebildete flache Gefäss. Diese Aetzung erfordert mehr Zeit wie jene mit Fluorwasserstoffgas; die geätzten Stellen des Glases werden nicht matt, sondern bleiben durchsichtig.

Ueber Siliciumfluorid und Siliciumfluorwasserstoff siehe bei Silicium.

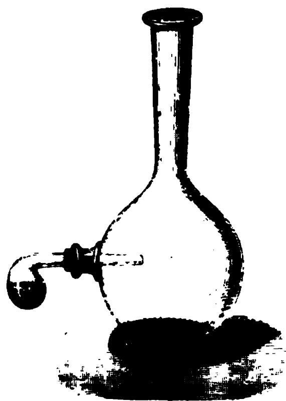
Schwefel.

§. 1.

Gewinnungsweise desselben.

1. Um Diese zu versinnlichen und zugleich die Darstellung von Schwefelblumen zu zeigen, erhitzt man in einer kleinen weithalsigen Retorte [1]), welche, wie Fig. 167 zeigt, horizontal in die seitliche Tubulatur eines grösseren Kolbens eingeführt ist, Schwefelstückchen vorsichtig mit Hülfe der directen, anfangs durch Zudrehen der Luftöffnungen etwas leuchtend gemachten Gasflamme. (Dreibrenner.)

Fig. 167.



Der Schwefel schmilzt und geräth schliesslich bei 420° ins Kochen, wobei manchmal eine schwache, ungefährliche Verpuffung eintritt; seine Dämpfe gelangen, sobald sich der Retortenhals hinreichend erwärmt hat, direct in die Mitte des Kolbens, an dessen Wandung sie sich als feines Mehl niederschlagen. Um das Entweichen der Schwefeldämpfe etwas zu vermeiden, kann man die Oeffnung des Kolbenhalses lose mit einem Porcellantiegeldeckel verschliessen.

[1]) In der Regel haben kleine Retorten ziemlich enge und lange Hälse, welche sich leicht bei obigem Versuch verstopfen würden; dann ist es am zweckmässigsten, den Retortenhals um die Hälfte zu verkürzen.

§. 2.

Versuche über Eigenschaften des Schwefels.

1. Schmelzen und Krystallisiren.

In einen etwa 8 cm hohen und 6 cm weiten Porcellantiegel, welcher über der Gaslampe erhitzt wird, bringt man Schwefelstückchen zum Schmelzen und trägt so lange von denselben ein, dass der Tiegel zu $^2/_3$ mit flüssigem Schwefel gefüllt ist. Sollte Entzündung eintreten, so legt man einige Augenblicke den Deckel auf. Der Tiegel wird dann vom Feuer entfernt und auf ein ungeheiztes Sandbad gestellt, nicht aber auf die kalte Tischplatte. Nun ist Derselbe bei aufgelegtem Deckel so lange ruhig stehen zu lassen, bis der Schwefel an der Oberfläche völlig erstarrt und die Tiegelwand aussen so weit abgekühlt ist, dass ein daran gehaltenes Schwefelstück nicht im Geringsten mehr erweicht wird; hierauf durchstösst man die feste Schwefeldecke mit einem heissen Stab oder schneidet mit dem Messer eine Oeffnung in dieselbe und lässt den noch flüssigen Theil des Schwefels durch Umkehren des Gefässes möglichst vollständig in eine mit Wasser gefüllte Porcellanschale fliessen.

Mit Hülfe des Messers entfernt man die obere Schwefeldecke völlig und findet dann die innere Wandung des Tiegels mit honiggelben durchsichtigen, prismatischen Krystallen überdeckt. Nach einigen Tagen — oft schon nach wenigen Stunden — werden diese Krystalle undurchsichtig und mehr weissgelb, indem sie in die octaëdrische Modification übergehen, aber äusserlich ihre prismatische Form beibehalten.

Die Ausführung des ganzen Versuchs erfordert mehr Zeit, als man in der Vorlesung auf ihn verwenden wird.

2. Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff.

Gepulverter Stangenschwefel wird in einem gut zu verkorkenden Kolben in Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung desselben gelöst. Wann dieser Punkt eingetreten ist, lässt sich nicht darnach beurtheilen, dass noch Schwefel ungelöst bleibt, weil der Stangenschwefel stets mehr oder weniger von der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification enthält. Wenn ein mit dem Glasstab herausgenommener Tropfen auf einem Uhrglas oder an dem Stabe sofort erstarrt, so lässt man den Kolbeninhalt so lange ruhig stehen, bis sich die ungelösten Schwefeltheilchen abgesetzt haben und giesst dann die klare Lösung in eine lose zu bedeckende Glas- oder Porcellanschale.

Nach einiger Zeit (je nach der Menge der Lösung etc.) wird aller Schwefelkohlenstoff verdunstet sein, und es hinterbleiben dann glänzende, octaëdrische Krystalle des rhombischen Systems.

3. Schwefelstangen.

Die im Handel vorkommenden gegossenen Schwefelstangen zeigen ein krystallinisches Gefüge. In Folge der geringen Wärmeleitungsfähigkeit und der bedeutenden Sprödigkeit des Schwefels knistern die Stangen oft lebhaft, wenn man sie in der warmen Hand hält und fallen sehr häufig dabei von selbst auseinander in Folge der durch die ungleiche Ausdehnung hervorgerufenen Sprünge.

Durch gelindes Erwärmen einer Schwefelstange über der Gasflamme lässt sich diese Erscheinung mitunter in einem Augenblick hervorrufen.

4. Plastischer Schwefel.

a. In einer kleinen, aber weit- und kurzhalsigen Retorte, Fig. 168, erhitzt man Schwefel vorsichtig zum Schmelzen und dann mit Hülfe eines Dreibrenners zum Sieden. Sobald letzteres beginnt, findet meist ein momentanes Verpuffen statt, welches ganz ungefährlich ist, wenn die Retorte in einem Halter fest eingeklemmt wurde; anderen Falls kann sie sich an ihrer vielleicht harten Unterlage zerstossen. Der Dampf verdichtet sich in dem nach abwärts geneigten Retortenhalse anfangs zu Blumen, bald aber zu flüssigem Schwefel, welcher in dünnem Strahl in ein untergestelltes, mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas fliesst.

Fig. 168.



Rührt man das Wasser manchmal mit einem Glasstab um, so bilden sich statt der kugeligen Masse wirre Netze von lauter dünnen, höchst elastischen Schwefelfäden.

b. Einfacher und wegen Vermeidung einer Retorte auch sicherer lässt sich der plastische Schwefel in folgender instructiver Weise darstellen.

In einem etwas weiten, mit einer Klammer gefassten Probirrohr erhitzt man erbsengrosse Schwefelstückchen (nicht Schwefelblumen [1]) hoch über der Gasflamme langsam zum Schmelzen. Wird ein Wenig des gerade geschmolzenen Schwefels, der eine hellgelbe leicht bewegliche Flüssigkeit bildet, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss gegossen,

---

[1]) Bei Anwendung von Schwefelblumen, welche ihrer lockeren Beschaffenheit wegen nicht so rasch zusammenschmelzen, ist es fast unmöglich, Ueberhitzung zu vermeiden, durch welche gleich anfangs eine braune, zähe Masse gebildet wird.

so erstarrt sie sofort zu einer harten, hellgelben und undurchsichtigen Masse.

Hierauf erhitzt man den übrigen geschmolzenen Schwefel immer stärker, bis er dickflüssig und braun geworden ist. Eine nun in kaltes Wasser gegossene Probe fliesst als zäher Strahl langsam herab und erhärtet unter Wasser nicht vollständig.

Steigert man die Temperatur des zähflüssigen Schwefels noch weiter, so wird er wieder dünnflüssig, beweglich und kann leicht in feinem Strahl in kaltes Wasser gegossen werden, wobei man das Röhrchen in Kreisbewegung über der Schale hinführt, damit der Schwefel keine dichte Klumpen, sondern ein verwirrtes Netz aus lauter dünnen, elastischen Fäden bildet.

5. Schwefelmilch. Siehe bei Schwefelleber.

§. 3.

Versuche über Reactionen des Schwefels.

1. Schwefel und Sauerstoff.

a. In atmosphärischer Luft wie auch im reinen Sauerstoffgas verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid.

Verbrennungsversuch des Schwefels im Sauerstoffgas siehe S. 46, 3.

b. Verbrennung des Sauerstoffs im Schwefeldampf. Die Natur der Flammen überhaupt lässt voraussehen, dass auch umgekehrt Sauerstoffgas in einer Atmosphäre von Schwefeldampf verbrennen kann.

Dieser Versuch wird am einfachsten in der Weise angestellt, dass man in die Oeffnung des Abzugsrohrs S. 7, Fig. 4 oder Fig. 5 ein weitbauchiges Kölbchen einklemmt [1]), in welchem durch einen dreifachen Gasbrenner (ohne Drathnetz) Schwefelbumen geschmolzen und in Dampf verwandelt werden. Zeigt sich der Kolben mit braungelbem Schwefeldampf erfüllt [2]), so entzündet man den aus dem Kolbenhals austretenden Dampf von oben herab und führt dann auf gleichem Weg eine Glasröhre [3]), aus welcher Sauerstoffgas in schwachem Strome austritt, in den Kolben ein. Beim Passiren der Schwefelflamme entzündet sich der Sauerstoffstrom und brennt im Innern des Kolbens mit ausserordentlich hellem, fast weissem Lichte fort. Nähert man die Flamme der Kolbenwand, so ist die Schicht des gelben Schwefeldampfes, welche die Lichtstrahlen

---

[1]) Steht ein solches Abzugsrohr nicht zur Verfügung, so stellt man den Apparat womöglich in den Abzugsschrank und hängt das Kölbchen in einem Drathdreieck, das seinen Hals umschliesst, über dem Dreibrenner auf. — [2]) Wobei oft eine ganz ungefährliche, schwache Verpuffung stattfindet. — [3]) Um die Färbung der Flamme durch Glasbestandtheile und das leichte Springen der Glasröhre zu vermeiden, empfehle ich an diese eine enge Porcellanröhre, wie solche zu den Rose'schen Tiegeln in der analytischen Chemie benutzt werden, durch ein Schlauchstück zu befestigen.

durchdringen müssen, viel dünner und die Flamme zeigt eine brillante blaue Farbe.

2. Bildung von Schwefelmetallen.

a. Aus Schwefel und Metallen. Manche Metalle vereinigen sich unter Feuererscheinung mit Schwefel, wenn sie mit diesem erhitzt werden.

α. Eisenpulver (*ferrum alkoholisatum*) wird in einem Mörser mit etwa dem doppelten Volumen an Schwefelblumen gemischt und dann in einem dünnwandigen Reagenzröhrchen über der Gaslampe erwärmt. Man fasst das Röhrchen mit einer Zange und erhitzt es, wenn eine grössere Fläche desselben genügend angewärmt ist, einige Augenblicke stark an einem Punkte seines Bodens.

Hier beginnt die Vereinigung der beiden Elemente unter Erglühen, eine Erscheinung, die sich auch nach Entfernung der Lampe von selbst durch den ganzen Inhalt des Röhrchens fortpflanzt. Da Letzteres häufig springt oder abschmilzt, so stelle man einen Porcellanteller unter, welcher das herabfallende glühende Schwefeleisen aufnimmt.

β. Kupferblech erglüht im Schwefeldampf. In einem weiten Reagenzröhrchen erhitzt man Schwefel so stark über der dreifachen Gaslampe, dass sein Dampf den oberen Theil des Gefässes erfüllt. Ein Streifen dünnen, blanken Kupferblechs oder ein Bündel zusammengewundener, dünner Kupferdräthe wird hierauf rasch bis in den flüssigen Schwefel in das Röhrchen eingeschoben.

Unter lebhaftem Erglühen findet die Vereinigung der beiden Elemente statt. Die wieder hervorgezogenen Kupferstreifen etc. sind nun grösstentheils in schwarzblaues Kupfersulfid verwandelt.

γ. Directe Verbindung von Eisen mit Schwefel bei niederer Temperatur. In einer Porcellanschale werden 22 g Eisenfeilspähne und 15 g Schwefelblumen mit etwa 7 cbcm Wasser innig zusammengerührt, worauf man die Masse ruhig stehen lässt. Nach einiger Zeit erhitzt sie sich, das Wasser verdampft, und nach einer halben Stunde ist der Inhalt der Schale in ein schwarzes, gleichförmiges Pulver, in Schwefeleisen, verwandelt.

Dieser Process lässt sich durch ganz schwaches Erwärmen der Schale bedeutend beschleunigen, nichtsdestoweniger wird man doch, im Falle die Mischung der Ingredienzien erst in der zweiten Hälfte der Stunde zur Ausführung gelangte, das fertige Product erst in der folgenden Vorlesung vorzeigen können.

b. Bildung von Schwefelmetallen aus Schwefel und Metalloxyden. Bleioxyd (Bleiglätte) wird mit Schwefelblumen gemengt und das Gemisch in einem bedeckten Porcellantiegel erhitzt. Ein Theil des Schwefels verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd, während ein anderer Theil des Schwefels mit dem Blei schwarzes Bleisulfid bildet.

c. Aus Schwefel und Hydroxyden oder kohlensauren Salzen. Schwefelblumen werden in heisser Kali- oder Natronlauge gelöst; es entsteht eine gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche neben Kaliumpolysulfiden auch unterschwefligsaures Kalium enthält (siehe unterschwefligsaure Salze).

Ebenso verhält sich Schwefel beim Kochen mit der Lösung der kohlensauren Alkalien und beim Schmelzen mit vielen Hydroxyden und Carbonaten.

Bei starker Glühhitze enthält das Schmelzproduct neben Kaliumpolysulfiden schwefelsaures Salz an Stelle des durch die hohe Temperatur zerstörten unterschwefligsauren Salzes.

Weiteres über Bildung und Zersetzung von Schwefelmetallen siehe bei Schwefelwasserstoff u. f.

§. 4.

Schwefligsäure-Anhydrid, SO_2.

1. Volumetrische Synthese.

a. Eine circa 50 cm lange U-förmige Röhre, Fig. 169, trägt in der Nähe ihrer Biegung am offenen Schenkel ein Ausflussröhrchen mit Glashahn, der andere Schenkel endigt oben in eine Kugel von etwa 10 cm Durchmesser, die durch einen eingeschliffenen Glasstopfen zu verschliessen ist, in welchen zwei Kupferdräthe eingegypst sind. Der eine derselben trägt im Innern der Kugel ein kupfernes Löffelchen, der andere einen feinen Platindrath.

Fig 169.



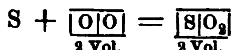
Die U-Röhre wird bis etwa doppelte Fingerbreite unterhalb der Kugel mit Quecksilber gefüllt, dann ist durch eine von oben her eingeführte Glasröhre ein starker Sauerstoffstrom in die Kugel zu leiten, so dass die Luft aus derselben ausgetrieben wird. Hierauf setzt man sofort den Pfropf auf, in dessen Löffelchen ein etwa bohnengrosses Schwefelstückchen gelegt worden war, und bezeichnet die Höhe der Quecksilbersäule im geschlossenen Schenkel durch eine umgebundene Schnur.

Soweit kann der Versuch vor der Vorlesung hergerichtet werden; dann muss durch den Glashahn soviel Quecksilber unten abgelassen wer-

den, dass dasselbe etwa die Hälfte des geschlossenen Schenkels einnimmt[1]), da sonst die Reaction zu heftig wird. Zur Ausführung der Verbrennung verbindet man dann die an den Kupferdräthen befestigten Klemmschrauben mit den Dräthen eines etwa 1 bis 2 cm lange Funken gebenden Inductionsapparats und bewirkt hierdurch die Entzündung des Schwefels.

Nach der Verbrennung füllt man das abgelassene Quecksilber wieder in den offenen Röhrenschenkel ein, so dass das Niveau des Quecksilbers, wenn die Gase sich abgekühlt haben, in beiden Schenkeln gleich hoch steht.

Es ergiebt sich, dass das Gasvolumen nicht geändert wurde und der Process durch die Gleichung:



$$S + \underbrace{\boxed{O|O}}_{2\text{ Vol.}} = \underbrace{\boxed{S|O_2}}_{2\text{ Vol.}}$$

auszudrücken ist.

b. Derselbe Versuch kann auch mit dem Bunsen'schen volumetrischen Verbrennungsapparat Fig. 30, S. 53, ausgeführt werden, wie S. 57 angegeben wurde.

2. Darstellung des gasförmigen Schwefligsäure-Anhydrids.

a. Aus Schwefel und Braunstein. 1 Thl. Schwefelblumen wird mit 8 Thln. sehr feingepulvertem Braunstein innig gemischt. Das Gemenge ist in ein weites, trocknes Reagenzrohr zu füllen, welches hierauf mit Kork nebst Gasleitungsröhre versehen wird. Durch Aufklopfen des Gefässes seiner ganzen Länge nach stellt man über der Füllung einen Kanal her, befestigt dann das Reagenzrohr horizontal an einem Stativ und erhitzt die Mischung, vorn beginnend, vorsichtig durch eine kräftige Gaslampe. Ist die Luft ausgetrieben, so fängt man das entweichende Gas über Quecksilber auf.

Um grössere Gasmengen mit Hülfe dieser Reaction darzustellen, empfiehlt es sich, den Versuch in einer weiten Verbrennungsröhre auszuführen, welche man nur zur Hälfte mit jenem Gemisch gefüllt hat, worauf nach dem offenen Ende der Röhre zu eine handbreite Schicht reinen Braunsteins gebracht wird. Durch Aufklopfen der Röhre ihrer ganzen Länge nach erzeugt man auch hier einen breiten Kanal über dem Gemenge.

Die Röhre wird vorn durch einen Kork verschlossen, welcher die Gasleitungsröhre trägt. Zunächst erhitzt man im Lampenofen (Fig. 93, S. 139) die Schicht des reinen Braunsteins aber nicht bis zum Glühen, und rückt dann allmälig mit der Erhitzung weiter zurück.

Es dient zur Sicherheit gegen das etwaige Zurücksteigen des Quecksilbers der Wanne in die glühende Verbrennungsröhre, wenn man das Gas nicht direct in das Quecksilber eintreten, sondern erst eine doppelt

[1]) Es versteht sich von selbst, dass durch Vorversuche das vollkommen luftdichte Schliessen des durchbohrten Glasstopfens constatirt sein muss; bei schlechtem Verschluss dringt nach dem Ablassen des Quecksilbers Luft ein, was daran zu erkennen ist, dass das Niveau sich allmälig wieder ausgleicht.

tubulirte Glaskugel passiren lässt, wie solche bei Fig. 22, S. 42 gezeichnet ist.

Will man sich damit begnügen, nur die Bildung des Schwefligsäure-Anhydrids auf diesem Wege zu zeigen, so ist dieser Zweck sehr einfach zu erreichen, indem man das Gemenge aus Braunstein und Schwefel im weiten, aber offenen (natürlich trocknen) Reagenzrohr wie oben angegeben, erhitzt und in seinen Hals einen schwach angefeuchteten Streifen blauen Lakmuspapiers einschiebt. Dasselbe wird sofort roth und nach längerer Zeit gebleicht.

b. Aus Schwefel und Kupferoxyd. Man verfährt mit einem Gemenge von 1 Thl. Schwefelblumen und 3 bis 4 Thln. feingepulvertem Kupferoxyd in ganz analoger Weise wie oben angegeben wurde. Die Gasentwickelung beginnt bei viel niederer Temperatur als bei Anwendung von Braunstein.

c. Aus Schwefelsäure und Kupfer. In einem mit Trichter und Gasleitungsrohr versehenen, geräumigen (1 l fassenden) Kolben (Fig. 23, S. 43) erwärmt man Kupferdrehspähne oder Kupferblechschnitzel mit concentrirter, englischer Schwefelsäure [1]).

Es empfiehlt sich den Kolben auf ein nicht zu weitmaschiges Drahtnetz zu stellen und der Gasflamme anfangs durch theilweises Zudrehen der Luftöffnungen eine leuchtende Spitze zu geben, damit das Anwärmen langsam geschieht und das Gefäss nicht springt. Die Gasentwickelung tritt erst bei höherer Temperatur ein, und man muss sich bis dahin gedulden und darf nicht, um die Wirkung zu beschleunigen, die Hitze der Gasflamme allzurasch steigern. Sobald eine regelmässige Gasentwickelung eingetreten ist, muss die Gasflamme verkleinert werden, da sonst Aufschäumen und Uebersteigen des Kolbeninhalts erfolgen kann. Die Operation ist zu beendigen, wenn Letzterer anfängt teigig zu werden.

Das Schwefligsäuregas muss über Quecksilber aufgefangen werden, und es ist deshalb darauf zu sehen, dass die Trichterröhre im Entwickelungskolben genügend hoch ist, um eine dem Quecksilberdruck das Gleichgewicht haltende Flüssigkeitssäule fassen zu können.

d. Aus Schwefelsäure und Kohle. Der Versuch wird analog dem vorstehenden ausgeführt; an Stelle der Kupferspähne dient Holzkohlenpulver als Reductionsmittel. Selbstverständlich ist das entwickelte Gas ein Gemenge von Schwefligsäure- mit Kohlensäure-Anhydrid und daher nur zu solchen Zwecken verwendbar, bei welchen die anwesende Kohlensäure, die nicht auf einfache Weise zu entfernen ist, kein Hinderniss bildet.

e. Aus Schwefelsäure und Schwefel. Diese scheinbar vortheilhafteste Methode liefert nur einen langsamen, aber gleichmässigen Gas-

[1]) Um in der Vorlesung selbst die Darstellung des Gases zu zeigen und einige Gläschen oder Cylinder damit zu füllen, genügt es, in einem kleinen (etwa 200 bis 300 cbcm fassenden) Kölbchen einige Kupferschnitzel mit wenig Schwefelsäure zu erhitzen.

strom. Die Ausführung des Versuchs ist genau wie oben, nur bringt man statt des Kupfers Schwefelblumen oder -Stückchen zu der Säure.

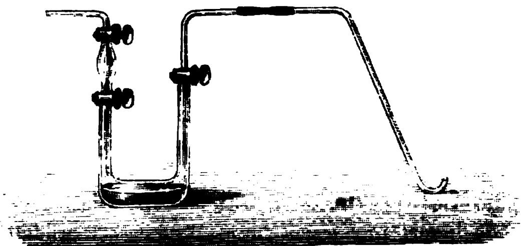
Der Schwefel schmilzt und verschwindet unter Gasentwickelung nur allmälig in der fast siedenden Schwefelsäure, weil er dieser in seinem geschmolzenen Zustande verhältnissmässig wenig Angriffspunkte bietet.

f. Aus einer wässerigen Lösung der schwefligen Säure. Beim Erwärmen wässeriger Säure entweicht gasförmiges Anhydrid. Dieser Weg Letzeres zu erhalten, ist natürlich nur anwendbar, wenn sehr geringe Gasmengen gefordert werden.

g. Aus flüssigem Schwefligsäure-Anhydrid. Um in der Vorlesung mit gasförmiger schwefliger Säure zu operiren, hat man stets die Unbequemlichkeit, einen sehr schwer regulirbaren Gasstrom verwenden zu müssen, wenn er auf eine der angegebenen Methoden erhalten wird. Handelt es sich um einigermaassen kräftige Gasströme, so wird man diese mittelst Kupfer und Schwefelsäure herstellen; von einem Reguliren dieser plötzlich stürmisch werdenden Gasentwickelung kann aber nur dann die Rede sein, wenn der Kork des Kolbens ausser der Trichter- und der dem Versuch dienenden Gasleitungsröhre noch ein Ableitungsrohr einschliesst (Fig. 119 und 120, S. 176 resp. 177) oder wenn ein solches an passender Stelle eingeschaltet wird. Dasselbe führt in einen Absorptionsthurm, der mit Natronlauge befeuchteten Bimsstein enthält, oder direct in den Abzug. Sowohl das Gasleitungs- wie das Ableitungsrohr sind mit Glashähnen oder mit Gummischlauch und Quetschhähnen zu versehen, und es ist dann möglich, die Stärke des Gasstroms dadurch zu ändern, dass man den Hahn des Ableitungsrohrs mehr oder weniger öffnet.

Immerhin bleibt selbst bei solcher Vorrichtung das Missliche, welches das Erhitzen einer grossen Menge concentrirter Schwefelsäure bietet; springt der Kolben z. B. durch zufälliges Aufspritzen von kaltem Wasser oder durch Anbacken des Kupferschlammes, so gehört die Ueberfluthung des Tisches mit kochender Schwefelsäure nicht zu den Annehmlichkeiten.

Fig. 170.



Um diese Missstände zu umgehen, empfehle ich die Anwendung des (wie weiter unten beschrieben) mit flüssigem Schwefligsäure-Anhydrid anzufüllenden Apparats, Fig. 170.

Derselbe liefert einen Gasstrom von beliebiger Stärke, wenn an das eine Ende der U-Röhre die Gasleitungsröhre mittelst Kautschukschlauch befestigt und der Hahn geöffnet wird, welcher der verdampfenden Säure den Austritt gestattet.

Der Gasstrom ist schwach bei wenig geöffnetem Hahn und wenn der Apparat in der Kältemischung aus Eis oder Schnee und Kochsalz steht; die Gasentwickelung wird sofort lebhaft, wenn man die Vorrichtung aus der Kältemischung entfernt und wird stürmisch, sobald man den unteren, die Flüssigkeit enthaltenden Theil des Apparats von Aussen durch die Hand erwärmt.

Man erhält einen so kräftigen Gasstrom, dass derselbe im Stande ist jeden Quecksilberdruck, der sich beim Auffangen des Gases u. s. w. in der pneumatischen Wanne einstellen mag, mit Leichtigkeit zu überwinden und man hat gleichzeitig den Vortheil, kein Gas unbenutzt verlieren zu müssen, da der Hahn geschlossen wird, sobald der Zweck erreicht ist.

Das Füllen des Apparats mit flüssigem Säure-Anhydrid muss natürlich vor der Vorlesung geschehen und kann deshalb mit grösster Ruhe und Bequemlichkeit ausgeführt werden. Zur Herstellung der Säure kann Schwefelsäure und Kupfer oder Kohle verwendet werden; es empfiehlt sich aber bei Anwendung der Letzteren mehrere Condensationsapparate an einander zu reihen, damit nicht zuviel schweflige Säure von der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure unverdichtet mit fortgeführt wird (s. weiter unten).

Wenn die Hähne der meist vorzüglich gearbeiteten Apparate gut schliessen, was natürlich durch einen ersten Versuch erprobt werden muss, so kann man die mit flüssigem Anhydrid gefüllten Condensationsröhren im Keller ohne Eis oder Kältemischung unbesorgt wochenlang aufbewahren. Der Inhalt einer Röhre reicht zu allen etwa anzustellenden Versuchen aus.

3. Flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid.

a. Darstellung. Das Princip des gewöhnlich benutzten Verfahrens ist, dass gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid von aller Feuchtigkeit befreit und hierauf in Gefässe geleitet wird, welche von aussen durch ein Gemisch aus 2 bis 3 Thln. Schnee oder gestossenem Eis und 1 Thl. Kochsalz abgekühlt sind.

In dem Kolben, Fig. 171 (a. f. S.), wird aus Kupferspähnen und concentrirter Schwefelsäure Schwefligsäuregas entwickelt, welches zwei mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen passirt und hierdurch für den zu erreichenden Zweck hinreichend gereinigt und getrocknet wird. Von hier aus gelangt das Gas in die Condensationsvorrichtung, welche aus mehreren U-förmigen Röhren besteht, wie eine solche in Fig. 172 (a. f. S.) besonders abgebildet ist. Diese Röhren sind aus sehr starkem Glas gefertigt und besitzen drei gut eingeschliffene

Glashähne. Zwischen den Hähnen *b* und *c* erweitert sich die Röhre etwas, um ein kleineres Flüssigkeitsquantum, wie später beschrieben wird, für sich absperren zu können.

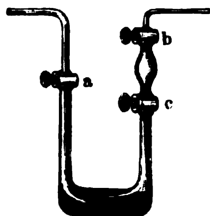
Zwei oder drei solcher Röhren sind mit Kautschukschläuchen verbunden und stehen nebeneinander in einem mit der Kältemischung aus

Fig. 171.



gestossenem Eis oder Schnee und Kochsalz gefüllten Gefäss (vier Löffel voll Schnee, ein Löffel Kochsalz). Sämmtliche Hähne müssen geöffnet sein und es ist genau nachzusehen, ob wirklich die Durchbohrungen der Hähne mit den Röhrenöffnungen communiciren. Sollte dies nicht der Fall sein, so steigt die Schwefelsäure sofort beim Erhitzen des Kolbens oben aus der Trichterröhre über. Das offene Ende der letzten U-Röhre wird mit einem Kautschukschlauch verbunden, der etwa nicht verdichtetes Gas in den Abzug oder ins Freie leitet, resp. in einen Absorptionsthurm, welcher mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält.

Fig. 172.



Der Gasstrom darf ein ziemlich lebhafter sein, dennoch wird es fast eine Stunde dauern, bis sich in den Vorlagen soviel Flüssigkeit angesammelt hat, dass man die unten beschriebenen Versuche damit ausführen kann.

Wenn die Kältemischung geschmolzen ist, so hebt man die U-Röhren in ein anderes Gefäss, welches frische Kältemischung enthält. Sollte der

Kolbeninhalt dickflüssig und verbraucht sein und die Gasentwickelung daher trotz gesteigerter Hitze nachlassen, so vertauscht man den Entwickelungskolben mit einem anderen, der neu beschickt und angewärmt worden war.

Soll die Operation beendigt werden, so entfernt man zunächst den Gasentwickelungskolben und schliesst dann die Hähne *a* und *b* an jedem U-Rohre. Die Kautschukschläuche, welche die Condensationsröhren verbanden, können nun abgestreift werden.

Bis zum Gebrauch lässt man die Condensationsröhren in der Kältemischung, wenn man nicht überzeugt ist, der Dichtheit der Hahnverschlüsse bei starkem Druck vollkommen trauen zu können.

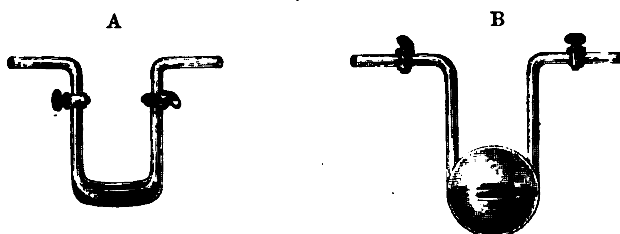
Wie mit Hülfe des in diese Apparate eingeschlossenen Schwefligsäure-Anhydrids ein kräftiger, beliebig zu unterbrechender Gasstrom erhalten werden kann, wurde oben erwähnt. Soll jedoch das flüssige Anhydrid selbst zur Verwendung kommen und daher ausgegossen werden, so muss der Apparat vorher durch die Kältemischung gut abgekühlt sein.

Wenn man den aus dem Eise herausgenommenen Apparat neigt oder umkehrt, so spritzt beim Oeffnen des Hahnes in Folge des herrschenden Gasdruckes in der Regel zuviel Flüssigkeit aus, da man den Hahn kaum in so kurzer Zeit wiederum schliessen kann.

Um daher eine kleinere Menge der Flüssigkeit ausgiessen zu können, öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* ein wenig flüssiges Anhydrid eintreten, schliesst dann *c* wieder und öffnet bei aufrecht gestelltem Apparat den Hahn *b* einen Augenblick, damit die in der Ausbuchtung enthaltene Luft ausgetrieben wird. Wenn nunmehr nach dem Schliessen von *b* der Apparat umgekehrt und der Hahn *c* geöffnet wird, so füllt sich die ganze Ausbuchtung mit Flüssigkeit, worauf *c* zu schliessen ist. Der so abgemessene Theil des flüssigen Anhydrids drückt sich dann beim Oeffnen des Hahnes *b* selbst mit Gewalt aus der Röhre.

Ebensogut wie aus dem erwähnten Apparat kann man auch aus

Fig. 173.



der einfacheren U-Röhre *A* und der sehr starkwandigen Kugelröhre *B*, Fig. 173, ohne jene Ausbuchtung mit aller Ruhe beliebig kleine Flüssig-

keitsmengen ausgiessen, wenn man nur beide Hähne öffnet und durch einen derselben ausfliessen lässt. Da hierbei das verdampfende Anhydrid durch den jenseitigen Hahn entweichen kann, so herrscht gar kein Ueberdruck auf der Flüssigkeit und diese fliesst ganz ruhig aus.

Man beachte, dass beim Schliessen der Hähne, was ja nicht momentan gleichzeitig ausgeführt werden wird, der Flüssigkeitsspiegel im Apparat nicht die nach oben gehenden Röhren absperrt, weil sonst, sobald der eine Hahn geschlossen wird, das flüssige Anhydrid zum anderen Hahn hinausspritzt. Bei der Form *B*, welche ich dem Apparate gegeben habe, ist diese Gefahr beseitigt. Derselbe ist möglichst tief in die Kältemischung einzutauchen.

Wenn die Glashähne vollkommen dicht schliessen, so kann man den gefüllten Apparat unbesorgt im Keller längere Zeit aufbewahren. Will man dann das flüssige Anhydrid zur Benutzung ausgiessen, so ist dasselbe vorher stets durch Eis oder Kältemischung abzukühlen, weil es sonst beim Ausfliessen zum grossen Theil vergasen würde.

Das Aufbewahren des verdichteten Gases geschieht häufig auch in zugeschmolzenen Röhren. Man schmilzt eine starkwandige 1 bis 2 cm weite Glasröhre einerseits (gleichmässig dick im Glase) zu und zieht am anderen Ende ein Stückchen der Röhre trichterartig aus, Fig. 174, wobei aber der obere Theil der unteren Röhre nicht zu dünnwandig werden darf. Letztere stellt man in die Kältemischung und giesst das flüssige Schwefligsäure-Anhydrid durch den Trichter *A* in das untere Gefäss. Sollte die Röhre *a* etwas eng ausgefallen sein, sodass die Luft von unten nicht austreten kann, so nimmt man die Vorrichtung aus der Kältemischung heraus und erwärmt den Theil *B* einen Augenblick mit der Hand. Einige Gasblasen werden durch den Trichter in die Höhe steigen und wenn dann die Röhre wieder in die Kältemischung getaucht wird, so verdichtet sich das in *B* befindliche Schwefligsäuregas und das flüssige Anhydrid wird herunterfliessen, besonders wenn man die Oeffnung bei *A* mit dem Daumen verschliesst.

Fig. 174.



Ist die Röhre etwa zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt, und der Trichter leer, so schmilzt man bei *a* zu, während der untere Theil der Röhre durch Eis und Kochsalz möglichst stark abgekühlt bleibt.

b. Versuche über die Verdunstungskälte des flüssigen Schwefligsäure-Anhydrids. Hierbei ist das Entweichen des höchst lästigen Schwefligsäuregases kaum zu vermeiden; können die Versuche nicht unter der Abzugsvorrichtung ausgeführt werden, so stelle man sie erst am Ende der Vorlesung an.

a. Auf ein wenig [1]) Wasser, welches sich in einem kleinen Becher-

---

[1]) Etwa 10 cbcm. Bei verhältnissmässig vielem Wasser findet kein Gefrieren, sondern einfache Auflösung statt.

glase befindet, giesst man flüssiges Anhydrid. Unter Aufschäumen erstarrt der Inhalt des Gefässes zu Eis.

b. Statt in einem kalten Becherglas wird der Versuch auch vielfach (um den Effect zu erhöhen) in einer glühenden Platinschale mit demselben Erfolg ausgeführt. Hierzu giesst man zuerst flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid in die glühende Platinschale, worin es sich zu einem hin- und hertanzenden, grossen Tropfen abrundet. Auf diesen spritzt man aus einer Spritzflasche (an deren Blasrohr ein längerer Kautschukschlauch befestigt wurde), etwa ein gleich grosses Volumen Wasser und wirft durch Umkehren der mit einer Zange gefassten Platinschale das gebildete Eisstückchen heraus.

4. Eigenschaften des gasförmigen Schwefligsäure-Anhydrids.

a. Unterhält nicht das Verbrennen einer Kerze.

α. Eine an Draht befestigte brennende Kerze erlöscht sofort, wenn sie in einen über Quecksilber mit Schwefligsäure-Anhydrid gefüllten Cylinder getaucht wird.

β. Eine im oberen Theil eines beiderseits offenen, etwa 3 cm weiten Glascylinders brennende Wachskerze, welche an langem, umgebogenem Drath eingeführt worden war, erlöscht alsbald, wenn ein brennender Schwefelspahn an die untere Oeffnung des Cylinders gebracht wird. (Auslöschen brennenden Russes in Kaminen durch brennenden Schwefel.)

b. Löslichkeit in Wasser.

α. In einen mit dem Gase gefüllten und über Quecksilber abgesperrten Glascylinder lässt man mit Hülfe einer Hakenpipette etwas Wasser eintreten. Das Gas wird absorbirt und das in die Höhe steigende Quecksilber erfüllt in einigen Augenblicken den ganzen Cylinder.

β. Ein mit Schwefligsäuregas gefülltes Stöpselglas wird unter Wasser geöffnet. Sofort stürzt das Wasser in das Gefäss fast wie in einen leeren Raum.

γ. Man leitet das Gas in einen Woulf'schen Flaschenapparat, Fig. 97, S. 148.

c. Saure Reaction der schwefligen Säure. Angefeuchtetes blaues Lakmuspapier wird von dem schwefligsauren Gas lebhaft geröthet, nach längerer Zeit aber gebleicht. Die wässerige Lösung des Gases reagirt ebenso.

d. Bleichende Wirkung der schwefligen Säure.

α. Unter eine grosse, auf einem Teller stehende Glocke bringt man einige rothe Rosen und stellt ein Schälchen mit brennendem

Schwefel daneben, Fig. 175. Oder man legt die Rosen auf ein grobes Drathnetz, welches von einem hohen Dreifuss getragen wird, stellt das Schälchen mit brennendem Schwefel unter denselben und stülpt eine Glasglocke über das Ganze. Nach einiger Zeit werden die Rosen gebleicht erscheinen.

Fig. 175.



Durch momentanes Einhängen in Chlorgas [1]) oder den Dampf von rother, rauchender Salpetersäure kann das ursprüngliche Roth der Rosenblätter wieder hervorgerufen werden, da die aufgenommene schweflige Säure hierbei zu Schwefelsäure oxydirt wird.

β. Verdünnte Lakmustinctur wird durch wässerige Lösung der schwefligen Säure geröthet und späterhin entfärbt.

Sehr verdünnte, frische Blauholzabkochung wird durch einen Tropfen Natronlauge tief dunkelbraunroth gefärbt. Solche Flüssigkeit bleicht sich leicht auf Zusatz von wässeriger schwefliger Säure.

γ. Um zu zeigen, dass bei manchen Farbstoffen, so auch bei Blauholzabkochung das Bleichen die Folge einer Verbindung der Farbstoffe mit schwefliger Säure zu sein scheint, wird die so gebildete, fast farblose Flüssigkeit mit nicht zu wenig Natronlauge versetzt, hierdurch tritt wiederum die frühere Farbe auf (Unterschied von der Chlorbleiche).

e. Schweflige Säure als Reductionsmittel.

α. Schwefligsäure-Anhydrid und Bleihyperoxyd. Das Anhydrid der Säure vereinigt sich mit Hyperoxyden oft unter Erglühen direct zu schwefelsaurem Salz.

Ein nicht zu enger Cylinder wird mit vollkommen trocknem Schwefligsäuregas gefüllt, was über Quecksilber oder auch bei starkem Gasstrom, wie bei Chlorgas angegeben wurde (Fig. 122, S. 179), geschehen kann. Der gefüllte Cylinder wird dann durch einen mit Fett bestrichenen Glasstopfen oder eine ebenso präparirte, abgeschliffene Glasplatte wohl verschlossen bis zur Ausführung des Versuchs aufbewahrt. Einige Messerspitzen voll vollkommen getrocknetes, feinpulveriges Bleihyperoxyd [2]) hüllt man in ein Stück Flor ein, legt das so gebildete Säckchen auf einen schmalen Streifen Drahtnetz, und bindet das Ganze an einen dünnen Metalldrath. Um den Versuch auszuführen, taucht man diese Vorrichtung von oben herab

[1]) Es genügt etwas Chlorkalk in einem Becherglase mit concentrirter Salzsäure zu übergiessen und die gebleichte Rose einige Augenblicke in das entwickelte Gas zu halten. — [2]) v. Gorup-Besanez empfiehlt Bleihyperoxyd zu verwenden, welches nicht aus Mennige, sondern aus kohlensaurem Blei und Chlor dargestellt wurde. Aber auch aus Mennige gewonnenes Hyperoxyd gab mir sehr lebhafte Glüherscheinung, vorausgesetzt dass es vollständig rein ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet worden war.

in den Cylinder, worauf die erwähnte Reaction unter lebhafter Feuererscheinung stattfindet.

Das Product ist ein weisses Pulver, schwefelsaures Blei. Das der Gazehülle untergelegte Drahtnetz soll das Herabfallen des glühenden Pulvers verhindern, welches sonst leicht Veranlassung zum Springen des Cylinders geben kann.

β. Die Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch wässerige schweflige Säure sofort entfärbt und Manganoxydulsalz gebildet.

Die gelbrothe Lösung des dichromsauren Kaliums wird beim Erwärmen mit wässeriger schwefliger Säure grün in Folge der Reduction jener Verbindung zu Chromoxydsalz.

Eisenoxydsalze werden zu Oxydulsalzen reducirt. Die braungelbe kochendheisse Lösung von Eisenchlorid, welche mit Ammoniak braunes Eisenhydroxyd abscheidet, wird bei genügendem Zusatz von wässeriger schwefliger Säure hellgrün und giebt dann mit Ammoniak einen blaugrünen Niederschlag, wie ihn die Eisenoxydulsalze liefern.

Aus Goldchloridlösung scheidet die wässerige Säure beim Erwärmen metallisches Gold als bräunliches Pulver ab; im durchfallenden Licht erscheint alsdann die Flüssigkeit blau.

Jodsäure wird unter Jodabscheidung zersetzt; ein Ueberschuss von wässeriger schwefliger Säure löst das Jod wieder auf, indem dieses zu Jodwasserstoff hydrirt wird.

f. Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure. Bei vorstehenden Reactionen fand diese Oxydation gleichzeitig mit der Reduction der Oxydationsmittel statt. Sie erfolgt auch schon allmälig durch den Sauerstoff der Luft und darum enthält die wässerige schweflige Säure fast stets mehr oder weniger Schwefelsäure, wie durch Chlorbariumlösung nachzuweisen ist.

Weitere Versuche über dieses Thema siehe bei Schwefelsäurebildung.

5. Schwefligsaure Salze.

a. Bildung derselben. Aus schwefliger Säure und in Wasser löslichen Hydroxyden oder kohlensauren Salzen werden die neutralen Salze der schwefligen Säure einfach dadurch erhalten, dass man zu der Lösung der kohlensauren Alkalien solange Schwefligsäuregas oder dessen wässerige Lösung zufügt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Die Lösung reagirt alkalisch.

Saures Salz erhält man durch vollständiges Sättigen einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium mit Schwefligsäuregas.

Die sauren Salze werden durch Zusatz von Hydroxyden oder von kohlensauren Salzen — im letzteren Fall unter Aufbrausen — in neutrale schwefligsaure Salze überführt.

Bei der im vorliegenden Buche angewandten Reihenfolge würden an

dieser Stelle die nöthigen Erläuterungen über zweibasische Säuren zu geben sein [1]).

b. Reactionen der schwefligsauren Salze. Starke Säuren, wie Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, treiben schweflige Säure aus, welche bei Gegenwart von wenig Wasser zum Theil als Anhydrid gasförmig entweicht. Das Auftreten dieses Gases erkennt man durch feuchtes, blaues Lakmuspapier, welches zuerst geröthet, später aber gebleicht wird, sowie durch eine eingetauchte brennende Wachskerze (event. subjectiv durch den Geruch).

Wasserstoff im status nascens verwandelt schweflige Säure in Schwefelwasserstoff. Siehe bei Schwefelwasserstoff.

§. 5.

Hydroschweflige Säure, SO_2H_2.

1. Darstellung. Granulirtes Zink wird in einem Kölbchen mit wässeriger schwefliger Säure übergossen und ein Kork lose aufgesetzt. Unter Erwärmung aber ohne bedeutende Gasentwickelung nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und ist schon nach wenigen Augenblicken zum grossen Theil in hydroschweflige Säure überführt. Nach kurzer Zeit zersetzt sich die Säure übrigens und wird deshalb am besten wie angegeben, erst in der Vorlesung selbst dargestellt.

2. Eigenschaften.

a. Reductionskraft. Zu Kupfersulfatlösung, welche sich in einem Kölbchen befindet, giesst man einige Tropfen der wie beschrieben erhaltenen, gelben Flüssigkeit. Es entsteht sofort ein rothbrauner Niederschlag, welcher aus Kupferwasserstoff, Cu_2H_2, und metallischem Kupfer besteht. Wässerige schweflige Säure fällt Kupfersulfatlösung unter diesen Bedingungen nicht.

b. Bleichende Wirkung. Die Bleichkraft der hydroschwefligen Säure ist eine ausserordentlich starke. Indigo- oder Lakmuslösung wird durch wenige Tropfen der gelblichen Flüssigkeit vollständig entfärbt; ebenso Lakmuspapier, welches in dieselbe getaucht wird. Gegenversuche mit wässeriger schwefliger Saure zeigen aufs Deutlichste das bedeutend gesteigerte Bleichvermögen der hydroschwefligen Säure.

---

[1]) Wird in zweibasischen Säuren nur die Hälfte des Hydroxylwasserstoffs durch Metalle ersetzt, so entstehen Verbindungen, welche man als saure Salze bezeichnet, indess sind wir wohl auch berechtigt diese Verbindungen als einbasische Säuren aufzufassen und z. B. ebensogut Kaliumschwefelsäure (KSO_4H) als Aethylschwefelsäure ($[C_2H_5]SO_4H$) zu sagen.

§. 6.

Unterschweflige Säure, $S_2O_3H_2$.

1. Bildung und Gewinnungsweisen ihrer Salze.

a. Eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Natrium wird in einer Porcellanschale oder einem Kölbchen mit etwas Schwefelblumen einige Augenblicke gekocht und dann filtrirt. Das Filtrat giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ausser der Entwickelung von Schwefligsäuregas gleichzeitig eine kräftige Abscheidung von Schwefel, wodurch, wie unten angeführt wird, die unterschwefligsauren Salze besonders charakterisirt sind.

b. Schwefligsäuregas wird in eine Lösung von Natriummonosulfid, Na_2S, eingeleitet. Unter Schwefelabscheidung erfolgt die Bildung von unterschwefligsaurem Natrium nach der Gleichung $2\,Na_2S + 3\,SO_2 = 2\,Na_2S_2O_3 + S$.

Auch die wässerige Lösung der schwefligen Säure bewirkt mit Natriummonosulfid diese Zersetzung. Man erhitzt die vermischten Flüssigkeiten einige Augenblicke, filtrirt und zeigt, dass Salzsäure aus dem klaren Filtrat Schwefel abscheidet.

c. In siedende, mässig concentrirte Kali- oder Natronlauge, welche sich in einer Porcellanschale befindet, trägt man so lange Schwefelblumen ein, als diese noch gelöst werden und filtrirt die etwas zu verdünnende, braungelbe Flüssigkeit. Sie enthält unterschwefligsaures Salz und Schwefelmetall.

d. In einem Porcellantiegel schmilzt man ein inniges Gemenge von 15 g trocknem kohlensaurem Kalium mit 7·5 g Schwefelblumen. Unter Aufschäumen entweicht die Kohlensäure, welche hierbei sich an der Luft entzündet, wobei kleine Antheile der geschmolzenen Masse mit in die Höhe spritzt. Fliesst der Inhalt des zugedeckten Tiegels ruhig, so ist die Operation beendet und man giesst die Masse auf eine mit etwas Oel bestrichene Metallplatte aus. Wenn sich die so erhaltene Schwefelleber entzündet, so decke man ein kleines Bechergläschen bis zum Erkalten über dieselbe. Das Product löst sich in Wasser mit gelber Farbe.

Diese Lösung, sowie die durch Kochen von Schwefelblumen mit Kali- oder Natronlauge erhaltene, braungelbe Flüssigkeit (c.) scheidet auf Zusatz von Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung Schwefel als Schwefelmilch ab. Es ist zweckmässig, die Lösung vorher in einem grossen Becherglas mit viel Wasser zu verdünnen, ehe man mit roher Salzsäure versetzt, damit das Schwefelwasserstoffgas in der Flüssigkeit grösstentheils gelöst bleibt und nicht die Luft verdirbt.

Wenn möglich führe man trotzdem die Fällung unter einer Abzugsvorrichtung aus.

2. Reactionen der unterschwefligsauren Salze.

a. Starke Säuren, wie Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, zerlegen jene Salze unter Abscheidung von unterschwefliger Säure, welche jedoch alsbald in schweflige Säure und Schwefel zerfällt.

Festes oder in wenig Wasser gelöstes unterschwefligsaures Natrium braust beim Uebergiessen mit den genannten Säuren auf, indem sich bei gleichzeitiger Schwefelausscheidung gasförmiges, durch blaues Lakmuspapier oder eine brennende Wachskerze zu erkennendes Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt.

Verdünnte Lösungen jener Salze geben mit Säuren nicht momentan jene Erscheinung, es dauert einige Augenblicke, bis der Schwefelniederschlag und der Geruch des Schwefligsäuregases auftritt. Erwärmen begünstigt die Reaction.

b. Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt in den Lösungen der unterschwefligsauren Salze einen weissen, im Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes löslichen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silber, welcher aber nach kurzer Zeit, fast augenblicklich beim Erwärmen, schwarz wird, indem er in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt.

c. Lösung eines Kupfersalzes, welche mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt ist, giebt mit Lösung von unterschwefligsaurem Kalium oder Natrium sofort Niederschlag von schwarzem Kupfersulfür, $Cu_2 S$.

§. 7.

Schwefelsäure-Anhydrid.

1. Bildungsweise und Darstellung desselben.

a. Wenn mit Sauerstoffgas vermischtes Schwefligsäure-Anhydrid über erhitztes fein zertheiltes Platin oder glühendes Chromoxyd, Eisenoxyd etc. geleitet wird, so findet Bildung von Schwefelsäure-Anhydrid statt.

Zu diesem Versuch kann man sich eines der Fig. 176 nachgebildeten Apparates bedienen. In einem Kolben wird aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt (hierfür könnte man sich noch bequemer eines mit flüssigem Anhydrid gefüllten und vorräthig gehaltenen Condensationsapparats bedienen, s. o.). Das Gas tritt in eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Wasch- und Trockenflasche, in welche gleichzeitig durch die Röhre *b* aus einem Gasometer ein wohlgetrockneter und mit Hülfe des Gasometerhahns leicht zu regulirender Sauerstoffstrom eintritt. Um dem Gasgemenge alle Feuchtigkeit zu entziehen, lässt man es noch einen Trockenthurm *e*

passiren, welcher mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthält.

Von hieraus gelangen die gemischten Gase in das bei *c* abwärts gebogene Glasrohr, welches ein etwa 5 cm langes Bündel platinirten Asbests [1]) enthält. Von Aussen wird derselbe mittelst einer Lampe erhitzt und man beobachtet, dass alsbald aus dem offenen Ende der ge-

Fig. 176.



bogenen Röhre dichte Nebel von Schwefelsäure-Anhydrid entweichen.

Man leitet diese Dämpfe in eine durch Eis gut abgekühlte Vorlage *d* und erhält in derselben nach einigen Minuten das Anhydrid in Gestalt langer, ungefärbter, durchsichtiger Prismen oder seideglänzender, verfilzter Krystallnadeln.

Nichtcondensirte Gase und Dämpfe werden dem Abzug zugeführt. Hauptbedingung für das Gelingen dieses Versuchs ist ein nicht zu rascher Gasstrom, genügendes Vorwalten des Sauerstoffgases und vollkommenste Trockenheit der beiden Gase, aller zur Verwendung kommenden Röhren und der Vorlage selbst.

Auch ist darauf zu sehen, dass der bereits Schwefelsäure-Anhydriddampf enthaltende Gasstrom nicht mit Korkstopfen in Berührung kommt, weil er diese zerstört; gleichzeitig würde hierdurch auch das Product verunreinigt werden.

Es bedarf wohl kaum des Hinweises, wie mit Hülfe einer zweikuge-

---

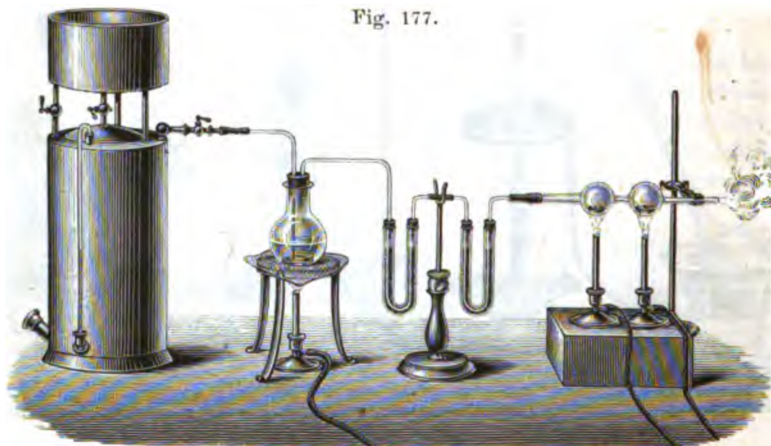
[1]) Die Bereitung desselben siehe bei Platin.

ligen gewöhnlichen Kugelröhre (Fig. 177) der Versuch auszuführen ist. Beide Kugeln werden mit platinirtem Asbest gefüllt und durch zwei Lampen erhitzt, während das getrocknete Gasgemisch durchstreicht. Das offene Ende der etwas abwärts geneigten Kugelröhre schiebt man möglichst tief in ein enghalsiges, späterhin mit Glasstopfen zu verschliessendes Präparatenglas, welches durch Eis gut abgekühlt wird.

b. Will man sich damit begnügen das Entstehen der dichten Anhydriddämpfe zu zeigen, so kann das Experiment bedeutend bequemer in folgender Weise angestellt werden:

In einem kleinen Glaskolben, Fig. 177, erwärmt man gesättigte, wässerige schweflige Säure zum ganz gelinden Aufperlen und lässt einen langsamen Sauerstoffstrom aus einem Gasometer durch

Fig. 177.



die Flüssigkeit streichen. Die entweichenden Gase sind nun auf irgend eine Weise, am Besten mit Hülfe zweier U-Röhren, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimmssteinstücke enthalten, möglichst von Feuchtigkeit zu befreien und hierauf in eine mit zwei Kugeln versehene, schwerschmelzbare Röhre zu leiten, deren Kugeln Platinschwamm oder Chromoxyd enthalten.

Zunächst constatirt man, dass aus dem offenen Ende der Kugelröhre die unveränderten Gase austreten, und erhitzt dann mittelst zweier Gaslampen die beiden Kugeln. Fast augenblicklich entweichen dichte, weisse Nebel, verursacht durch das Zusammentreffen von gebildetem Schwefelsäure-Anhydrid mit der Feuchtigkeit der Luft.

c. Darstellung von Schwefelsäure-Anhydrid aus rauchendem Vitriol. Hierzu ist vor Allem ein stark rauchendes Vitriolöl nöthig, welches man nicht immer in solcher Qualität vorräthig haben wird. Schwachrauchende Säure giebt in der Regel sehr geringe Ausbeute an Anhydrid und es empfiehlt sich dann, aus einer grösseren Menge sol-

cher Säure das Anhydrid abzudestilliren und dieses in wenig der schwach rauchenden Säure aufzulösen. So erhält man ein sehr stark rauchendes Vitriolöl, welches bei gelindem Erwärmen in einer Retorte eine grosse Menge Anhydrid liefert.

Es ist gut, Vorlagen zu verwenden, deren Hälse durch eingeschliffene Glasstopfen luftdicht verschlossen werden können, weil man dann das Anhydrid in der Vorlage selbst aufbewahren kann.

Die Destillation erfordert nur ganz kurze Zeit, wenn es sich darum handelt zu zeigen, dass auf diesem Wege Anhydrid zu erhalten ist, und der Versuch kann daher ganz gut in der Vorlesung selbst ausgeführt werden.

Durch den später mit eingeschliffenem Glasstopfen zu verschliessenden Tubulus der Retorte giesst man mittelst eines langröhrigen Glastrichters etwa $^1/_2$ Kilo rauchendes Vitriolöl ein, schiebt die Vorlage lose über den Retortenhals und bedeckt ihre Kugel vollständig mit Eisstückchen.

Die auf Drathnetz ruhende Retorte wird nun durch eine Gasflamme, der man Anfangs eine leuchtende Spitze giebt, langsam erwärmt.

Hat sich genug Anhydrid angesammelt, so ersetzt man die Vorlage durch eine andere.

Wurde das gewonnene Anhydrid nicht verbraucht, so löse man dasselbe nach der Vorlesung in der zur Destillation benutzten Säure wieder auf, indem man letztere in die Vorlage giesst. Bei vollkommen dichtem Verschluss (der Glasstopfen der Flasche ist mit Wachs oder Siegellack zu verkitten) kann die so behandelte Säure jahrelang aufbewahrt werden und wiederholt demselben Experimente dienen.

2. Eigenschaften des Schwefelsäure-Anhydrids und Versuche mit demselben.

a. Schwefelsäure-Anhydrid und Wasser. Das Anhydrid raucht sehr stark an der Luft, sobald man den Glasstopfen wegnimmt, welcher ein mit jener Substanz gefülltes Gefäss verschliesst.

Auf Wasser geworfen entsteht unter starkem Zischen und öfter unter Lichterscheinung Schwefelsäurehydrat.

Da das zusammengeballte Anhydrid sich meist nicht aus der Vorlage ausschütten lässt, so nimmt man es mit einem Glasstab oder einer Pincette heraus und taucht diese sammt dem anhängenden Anhydrid sofort in Wasser.

Man hüte sich Wasser in ein mit Schwefelsäure-Anhydrid gefülltes Gefäss gelangen zu lassen, weil äusserst heftige Explosion dabei eintritt.

b. Schwefelsäure-Anhydrid und Bariumoxyd. Ein wenig Anhydrid wird in ein trocknes Reagenzröhrchen gebracht und dann eine Messerspitze voll wasserfreies Baryumoxyd nachgeschüttet. Alsbald findet heftiges Erglühen statt, während Baryumsulfat gebildet wird.

c. Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefel. Schwefelsesquioxyd, S_2O_3. Kurz vor der Vorlesung wird etwas Schwefelsäure-Anhydrid in ein mit Glasstopfen verschliessbares Fläschchen gebracht und mit ganz wenig Schwefelblumen überstreut. Der Inhalt des wohl verschlossenen Gefässes schmilzt bald zu einer indigoblauen Flüssigkeit. War zuviel Schwefel eingebracht worden, so entstehen braune Verbindungen. Nach einiger Zeit tritt Zersetzung ein und die Farbe verschwindet.

d. Schwefelsäure-Anhydrid und Phosphor. Zu dem Anhydrid, welches sich in einem trocknen Reagenzrohr befindet, bringt man ein höchstens erbsengrosses Stück wohl abgetrockneten Phosphors.

Derselbe entzündet sich meist von selbst nach kurzer Zeit, event. bei gelindem Erwärmen, und verbrennt mit grünlicher Flamme auf Kosten des Sauerstoffs des Anhydrids. Es entsteht in der Röhre ein dichter weissgelber Beschlag, welcher aus abgeschiedenem Schwefel und etwas Phosphorsäure-Anhydrid besteht. Nach beendigter Verbrennung taucht man die mit der Zange gehaltene Röhre (Vorsicht!) völlig in ein mit Wasser gefülltes Glasgefäss, wobei die vorhandenen Anhydride nach dem Zerspringen des Röhrchens aufgelöst werden und nur der Schwefel als gelbliches Pulver zurückbleibt.

§. 8.

Schwefelsäure, SO_4H_2.

1. Bildungsweisen derselben.

a. Aus Schwefel und Salpetersäure. In einem Kölbchen oder Reagenzrohr erhitzt man Schwefelblumen mit etwas concentrirter, rauchender Salpetersäure einige Augenblicke zum Sieden, verdünnt mit Wasser, giesst oder filtrirt vom ungelösten Schwefel ab, und fügt Chlorbariumlösung zu der klaren Flüssigkeit. Es entsteht sofort, nöthigenfalls beim Erwärmen, ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Barium.

b. Aus Schwefelmetall und Salpetersäure. Schwefelkupfer wird mit concentrirter Salpetersäure gekocht und im Uebrigen verfahren wie oben.

c. Aus Schwefel und schmelzendem Salpeter. In einem starken, schwerschmelzbaren und nicht zu engen Reagenzröhrchen, welches mit einer Klammer gefasst ist, wird Salpeter geschmolzen und auf die etwa 3 cm hohe Flüssigkeitsschicht ein erbsengrosses Schwefelstückchen geworfen. Bei fortgesetztem Erhitzen tritt bei einer bestimmten Temperatur heftige Reaction ein und der Schwefel verbrennt mit äusserst hellem, sonnenähnlichem, weissem Licht. Ist das erste Schwefelstückchen verbrannt, so wirft man ein zweites auf den geschmolzenen Salpeter, löst

schliesslich die erkaltete[1]) Salzmasse in Wasser auf und ruft in der etwas verdünnten Flüssigkeit durch Chlorbariumlösung den Niederschlag von schwefelsaurem Barium hervor, welcher das Vorhandensein der Schwefelsäure dokumentirt.

d. Aus Schwefel oder Schwefelmetallen und Königswasser. Schwefelblumen oder fein gepulverter Zinnober lösen sich beim Erhitzen mit Königswasser unter Bildung von Schwefelsäure. Der Zinnober wird dabei fast momentan zersetzt, es erscheint aber doch nöthig noch einige Augenblicke zu kochen, damit der ausgeschiedene Schwefel auch wirklich zum Theil wenigstens oxydirt wird; anderenfalls fällt die Reaction mit Chlorbarium zu schwach aus.

e. Aus schwefliger Säure und Luft. Dass die wässerige Lösung des Schwefligsäure-Anhydrids durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt wird, lässt sich dadurch zeigen, dass man nicht ganz frische, wässerige Säure mit Chlorbariumlösung versetzt und nöthigenfalls erwärmt. Es wird stets ein Niederschlag von schwefelsaurem Barium gebildet werden.

f. Aus wässeriger schwefliger Säure und Oxydationsmitteln. Um die Entstehung der Schwefelsäure hierbei nachweisen zu können, bedarf man einer schwefelsäurefreien Lösung von schwefliger Säure. Eine solche wird erhalten, wenn zu wässeriger schwefliger Säure etwas Chlorbariumlösung gefügt wird, wodurch alle Schwefelsäure in Form des weissen Bariumniederschlags abgeschieden wird. Da die Luft stets wieder oxydirend wirkt, so muss diese Fällung in einem gut zu verschliessenden Gefäss vorgenommen werden; die durch Absetzen geklärte Flüssigkeit (hierzu sind mehrere Stunden Zeit erforderlich) wird vorsichtig in eine andere Flasche abgegossen, welche vollständig angefüllt und wohl verkorkt werden muss.

Die so dargestellte schwefelsäurefreie schweflige Säure enthält natürlich etwas Chlorbariumlösung beigemischt und wird in der Weise zu den folgenden Versuchen benutzt, dass man zuerst überschüssige Chlorbariumlösung zufügt und dann zeigt, dass Oxydationsmittel eine Fällung von schwefelsaurem Barium verursachen.

Als Oxydationsmittel können dienen rauchende Salpetersäure, Wasserstoffhyperoxyd, übermangansaures oder dichromsaures Kalium mit etwas Salzsäure versetzt, ferner Chlorwasser, Bromwasser etc.

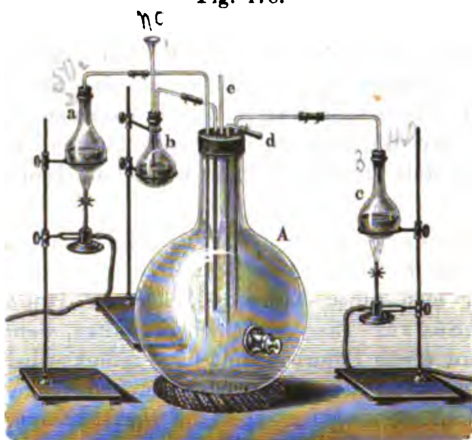
g. Aus Schwefligsäure-Anhydrid, Stickoxyd, Luft und Wasserdampf. Der hierfür oft benutzte einfache Apparat, Fig. 178 (a. f. S.), besteht aus einem grossen Ballon von weissem Glas, dessen

---

[1]) Die Salzmasse muss mindestens bereits vollkommen erstarrt sein, ehe man das Röhrchen in eine mit Wasser gefüllte Schale taucht, so dass es zerspringt. Ist der Salpeter noch flüssig, so kann er weggespritzt werden und gefährliche Verwundungen veranlassen.

Hals durch einen mehrfach durchbohrten Kork geschlossen ist. Von den bis in die Mitte des Ballons herabreichenden Glasröhren steht die eine mit einem Apparat in Verbindung, in welchem aus Kupferspähnen und concentrirter Schwefelsäure gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt wird, während die zweite Röhre das in einem anderen Kolben aus Kupferspähnen und Salpetersäure dargestellte Stickoxydgas (siehe dessen Darstellung) zuführt. Eine dritte Glasröhre gestattet im geeigneten Moment Wasserdampf zutreten zu lassen, während durch die Röhre *d* mit einem Blasbalg oder einer sonstigen Gebläsevorrichtung Luft ein-

Fig. 178.



geführt werden kann. Durch die nur bis zur unteren Fläche des Korks reichende Röhre *e* ist den überflüssigen Gasen der Austritt gestattet. Um nicht von den hier entweichenden Gasen belästigt zu werden, ist es zweckmässig, diese durch einen Kautschukschlauch in den nächsten Abzug zu leiten.

Soll mittelst dieses Apparats die Schwefelsäurebildung gezeigt werden, so kann man gleichzeitig Schwefligsäure-Anhydrid, Stickoxyd und Wasserdampf eintreten lassen und wird das Verschwinden der Anfangs entstandenen rothbraunen Dämpfe alsbald wahrnehmen, wenn genügend Schwefligsäuregas eingetreten ist. Durch Einblasen von Luft oxydirt sich das regenerirte Stickoxyd von Neuem und es wird wieder eine gewisse Menge Schwefelsäurehydrat gebildet.

Um den ganzen Vorgang in einzelne Processe zerlegen und hierbei das Auftreten von Bleikammerkrystallen zeigen zu können, erscheint es vortheilhaft, zunächst nur Stickoxyd in den Ballon treten zu lassen, bis derselbe mit dichten rothbraunen Dämpfen erfüllt ist. Der das Stickoxyd liefernde Kolben *b* wird hierauf entfernt.

Mittlerweile wurde in *a* das Kupfer mit der concentrirten Schwefelsäure soweit vorgewärmt, dass es zur richtigen Zeit einen lebhaften Strom von Schwefligsäuregas liefert (bequemer ist es auch hier das Gas aus der stets bereiten, mit flüssigem Anhydrid gefüllten Condensationsröhre verwenden zu können). Man lässt soviel des Schwefligsäuregases nebst sehr wenig Wasserdampf in den Ballon treten, dass die Bildung der eisblumenartigen Bleikammerkrystalle deutlich beobachtet werden kann.

Diese Krystalle entstehen zunächst am Boden des Ballons und überziehen dann bald seine ganze innere Wand. Gleichzeitig verschwinden die rothbraunen Dämpfe. Nunmehr entfernt man den Schwefligsäuregas liefernden Entwickelungsapparat oder führt seinen Gasstrom mittelst der früher (Fig. 119 resp. 120, S. 176) beschriebenen Vorrichtung dem Abzug oder einer Absorptionsflasche zu und lässt wiederum Wasserdampf, jetzt aber in starkem Strahl, in den Ballon treten.

Hierdurch werden die Krystalle zersetzt, sie verschwinden unter Aufbrausen und es sammelt sich dafür eine wasserhelle oder schwach gelblich gefärbe Flüssigkeit auf dem Boden des Ballons, während Stickoxydgas aus den Krystallen bei ihrer Zerstörung in Freiheit gesetzt wird. Einblasen von Luft bewirkt wiederum die Bildung rothbrauner Dämpfe im Innern des Ballons, ein Beweis, dass das Stickoxyd regenerirt wurde.

Schliesslich giesst man die angesammelte Flüssigkeit in ein Becherglas, verdünnt mit etwas Wasser und constatirt durch den Niederschlag, welchen Chlorbariumlösung in der Flüssigkeit hervorbringt, dass in der That Schwefelsäure gebildet worden ist.

h. Schwefelsäure aus Schwefligsäure-Anhydrid und Salpetersäure. Schwefligsäure-Anhydrid (in *A* entwickelt[1]), Fig. 179 (a. f. S.), wird in einen erwärmte, concentrirte Salpetersäure enthaltenden Kolben (*B*) geleitet. Derselbe trägt einen Kautschukstopfen, durch welchen zwei Glasröhren geschoben sind. Die das Schwefligsäure-Anhydrid einführende Röhre reicht bis in die Salpetersäure herab, die andere dagegen endigt dicht unter dem Stopfen und leitet das Gas ohne Kautschukverbindung bis auf den Boden eines engen trocknen Glascylinders, und von da der Abzugsvorrichtung zu.

Entsprechend der Gleichung: $SO_2 + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO_2$, entwickelt sich Stickstoffdioxyd in dichten rothen Dämpfen, während allmälig an die Stelle der Salpetersäure Schwefelsäure tritt. Schon nach wenigen Augenblicken kann der Versuch unterbrochen werden und eine mit Wasser verdünnte Probe des Kolbeninhaltes (aus *B*) giebt

[1]) Oder aus der flüssiges Anhydrid enthaltenden Condensationsröhre zugeleitet.

mit Chlorbariumlösung eine charakteristische Fällung von schwefelsaurem Barium.

Hat man flüssiges Schwefligsäure-Anhydrid zur Erzeugung des Gasstroms vorräthig, so ist der ganze Versuch in zwei Minuten beendet.

Fig. 179.



Wird statt concentrirter Salpetersäure verdünntere, von etwa 1·15 specif. Gew., verwendet und diese mässig stark erhitzt, so bildet sich zwar gleichfalls Schwefelsäure, es entweicht aber kein Stickstoffdioxyd, sondern Stickoxydgas, welches in mit Wasser gefüllten Cylindern aufzusammeln und durch ein brennendes Hölzchen, so wie durch die bei der Berührung mit Luft entstehenden rothen Dämpfe zu charakterisiren ist. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $3SO_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$.

i. Continuirliche Schwefelsäurebildung aus Schwefligsäure-Anhydrid, rauchender Salpetersäure, Luft und Wasserdampf. Einen zur Darstellung dieses Processes verwendbaren Apparat hat v. Gorup-Besanez beschrieben.

In die Kugel *B* des Apparates, Fig. 180, giesst man etwas rauchende Salpetersäure und entwickelt im Kölbchen *a* aus Kupferspähnen und concentrirter Schwefelsäure gasförmiges Schwefligsäure-Anhydrid, welches zunächst ein wenig Wasser enthaltendes Waschfläschchen zu passiren hat und dann in die Kugel *A* tritt. Im Kölbchen *b* wird Wasser zum Kochen erhitzt, dessen Dampf man je nach Belieben sogleich in die Kugel *B* treten lässt, in welchem Falle dann keine Bildung von Bleikammerkrystallen eintritt, oder man wartet Letzteres ab und zersetzt dann erst die fertig gebildeten Krystalle durch den zuströmenden Wasserdampf.

Die Kugeln *C* und *D* sollen die weiteren Bleikammern repräsentiren, in welchen sich der Process fortsetzt.

Fig. 180.



k. Apparat zur Demonstration der fabrikmässigen Gewinnung englischer Schwefelsäure. Unstreitig ist es von Interesse, im Grossen ausgeführte, wichtige chemische Processe soviel als möglich durch instructive Apparate erläutern zu können, welche wenigstens die Grundzüge der Fabrikationsmethode beobachten lassen.

Von diesem Gedanken ausgehend habe ich den Apparat, Fig. 181 (a. f. S.), zusammengestellt, dessen Leistungen vollkommen zufriedenstellend sind.

Wer die mehrfach tubulirten Glaskugeln nicht zur Verfügung hat, kann sich leicht aus grossen Kolben und mehrmals durchbohrten Kautschukstopfen eine ähnliche Vorrichtung construiren, nur lässt sich dann die erhaltene nitrose Säure nicht gut continuirlich in den Denitrifikationsthurm leiten.

Das Princip des Apparates ist Folgendes:

Schwefligsäure-Anhydrid, entstanden durch Verbrennen von Schwefel, trifft nebst überschüssiger Luft mit den Dämpfen von rauchender Salpetersäure und mit Wasserdampf zusammen. Die gebildete Säure fliesst zurück in einen mit Coaks gefüllten Thurm, durch welchen das Schweflig-

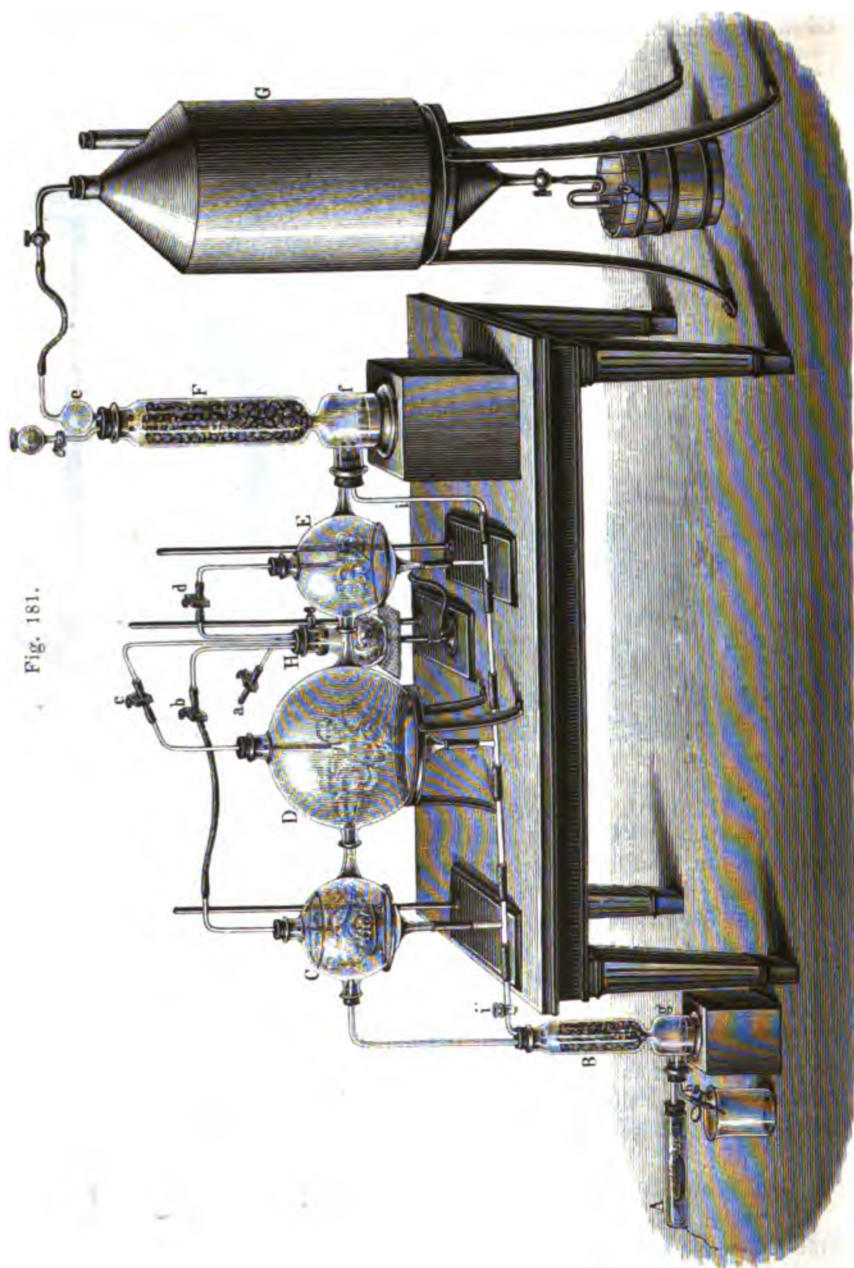


Fig. 181.

säure-Anhydrid streicht und wird hierdurch von den aufgenommenen Nitroseverbindungen befreit. Die aus der letzten Kugel austretenden Gase und Dämpfe werden ihres werthvollen Gehaltes an salpetrigen Verbindungen dadurch beraubt, dass sie mit concentrirter Schwefelsäure von 60 bis 66° B befeuchtete Coakstücke zu passiren haben, ehe sie in den Aspirator [1]) treten, welcher die Stelle des Fabrikschornsteins vertritt. Die als Mittel zur Absorption der salpetrigen Gase benutzte concentrirte Schwefelsäure wird gleichfalls in den Denitrifikationsthurm geleitet und mit der Kammersäure vereinigt.

Der Apparat selbst ist aus der Zeichnung leicht verständlich; er besteht aus Glasgefässen und Röhren, welche zum Theil entweder luftdicht eingeschliffen, oder mittelst Kautschukstopfen- und -schläuchen in Verbindung gesetzt sind. Kork ist zu vermeiden, da derselbe rasch zerstört wird und aus dem gleichen Grunde sind auch in den Kautschukverbindungsschläuchen der Röhrenleitung *ii* die Glasröhren möglichst dicht an einander zu schieben, damit die concentrirte, nitrose Schwefelsäure ohne Wirkung bleibt.

In die etwa 3 cm weite Glasröhre *A* wird ein brennenden Schwefel enthaltendes Porcellanschiffchen (wie solche zur Elementaranalyse benutzt werden) eingeschoben, nachdem der Aspirator in Thätigkeit gesetzt ist. Luft und Schwefligsäure-Anhydrid passiren den mit Coakstücken locker gefüllten Glasthurm *B* und gelangen in die Kugel *C*, in welcher sich eine mit roth rauchender Salpetersäure beschickte, flache Glas- oder Porcellanschale befindet. Dieselbe ruht auf einem aus Glasstäben gebogenen Dreieck. Um Letzteres sowie die Schale in die Kugel zu bringen, ist deren oberer Theil abgesprengt, und kann wie eine Kappe abgenommen und luftdicht wieder aufgesetzt werden. Zu diesem Zweck sind die Ränder eben geschliffen und mit etwas Talg eingefettet.

Im Kolben *H* wird Wasser zum Sieden erhitzt, dessen Dämpfe durch die oberen Tubulaturen in die drei Glaskugeln *C*, *D* und *E* treten. Anfangs lässt man nur ganz wenig Wasserdampf in die Kugeln *D* und *E* eintreten, sobald sich die Kugeln mit gelblichen Dämpfen erfüllt haben; dann ist die Zuleitung des Wasserdampfes zu unterbrechen, indem man zuerst den Hahn *a* öffnet, damit der Dampf austreten kann und hierauf die Hähne *c* und *d* schliesst.

In Folge des Zuströmens von wenig Wasserdampf bilden sich nach wenigen Augenblicken die Eisblumen ähnlichen Bleikammerkrystalle und überziehen die Innenwände der Kugeln *D* und *E*. Um diese Krystalle, welche sich bei der Schwefelsäurefabrikation im Grossen niemals ein-

[1]) Derselbe zeigt den Missstand, dass die Fallhöhe des abfliessenden Wassers und somit die Saugkraft sich stetig vermindert, was aber bei etwas grossen Dimensionen des Aspirators nur wenig in Betracht kommt. Statt seiner kann auch jede andere leicht zu regulirende Saugvorrichtung (Bunsen'sche Filtrirpumpe etc.) verwendet werden.

stellen dürfen, zu zersetzen, werden hierauf kräftige Dampfstrahlen in alle drei Kugeln geleitet, wobei zuerst die Hähne *b*, *c* und *d* zu öffnen und dann der Hahn *a* zu schliessen ist. Die Krystalle verschwinden unter Aufbrausen und es entsteht ziemlich verdünnte Schwefelsäure, welche noch salpetrige Verbindungen gelöst enthält. Um die Säure hiervon zu befreien, gelangt sie durch eine geneigte Glasröhre in den Thurm *B*, welcher Coaksstücke enthält [1]). Ueber Letztere herabfliessend, trifft die Säure mit dem von unten einströmenden Schwefligsäure-Anhydrid zusammen und wird hierdurch ihrer nitrosen Bestandtheile beraubt. Die fertige „Kammersäure" sammelt sich in *g* und wird von Zeit zu Zeit in ein untergestelltes Gefäss abgelassen oder fliesst continurlich in dasselbe ab, wenn man die Röhre *h* bis in das etwas Wasser oder Säure enthaltende Becherglas eintaucht, sodass ihre Oeffnung abgesperrt ist; anderen Falls würde Luft eingesaugt werden.

Die in der Kugel *E* nicht condensirten Gase und Dämpfe enthalten gleichfalls salpetrige Verbindungen, welche bei der Fabrikation bedeutenden Salpetersäureverlust zur Folge haben würden, wenn jene Dämpfe direct in das Kamin gelangten. Dieser Verlust wird dadurch vermindert, dass man die Gase zunächst noch einen recht hohen und mit Coaks gefüllten Thurm *F* passiren lässt, auf dessen Coaksstücke von Zeit zu Zeit concentrirte Schwefelsäure von 66° B. (1·84 specif. Gew.) herabfliesst. Sobald die mit nitrosen Dämpfen beladene Säure im Reservoire *f* eine gewisse Höhe erreicht hat, gelangt sie durch die Röhre *i* gemeinschaftlich mit der Kammersäure in den Denitrificator *B*.

Die Farbe der Gase lässt sich in der Kugel *f* und oben in *e* beobachten und ist hiernach gerade wie im Fabrikbetrieb der Zug zu reguliren.

Der durch Drehen des Aspiratorhahns zu ändernde Luftzug im ganzen Apparat muss so beschaffen sein, dass in die Röhre *A* etwas mehr Luft eingesaugt wird, als zur Verbrennung des Schwefels und zur Ueberführung des Schwefligsäuregases in Schwefelsäure nöthig ist, und zwar damit möglichst alles gebildete Stickoxyd sich in der Kugel *E* und in *f* wieder zu rothen Dämpfen oxydirt, welche allein von der Schwefelsäure im Gay-Lussac'schen Absorptionsthurm aufgenommen werden. Die Luftzufuhr ist somit dahin zu reguliren, dass in *f* noch gelbliche Dämpfe enthalten sind, dagegen die nach *e* gelangenden Gase farblos erscheinen.

Absichtlich können Betriebsfehler leicht durch falsche Stellung des Aspiratorhahns herbeigeführt werden; so verschwinden bei zu geringem Luftzug nach ganz kurzer Zeit alle rothgelben Gase in den Kugeln, welche dann als Stickstoff-Sauerstoffverbindung nur Stickoxyd enthalten, das nicht im Stande ist das Schwefligsäure-Anhydrid zu oxydiren. Bei

[1]) Das Herabfliessen der Säure wird durch den saugenden Aspirator nicht gehindert, da die Schwefelverbrennungsröhre offen steht und somit keine Luftverdünnung im Apparat eintreten kann.

hierauf bewirkter Vermehrung des Luftzugs zeigt sich zuerst in *C* und dann auch in den hinteren Kugeln Rothgelbfärbung der Gase; bei übertrieben starkem Luftzug geht eine Menge nitroser Verbindungen verloren, wie sich an der dunkelgelben Färbung des Gases in *c* wahrnehmen lässt.

2. Eigenschaften der Schwefelsäure.

a. Temperaturerhöhung beim Verdünnen der concentrirten Säure. Eine etwa 1 l fassende Kochflasche wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dann etwas Aether hinzugefügt. Eine an die Kolbenmündung gebrachte Flamme bewirkt keine Entzündung, giesst man aber concentrirte Schwefelsäure unter Umschwenken zu dem Wasser, so bringt die frei werdende Wärme den Aether zum Kochen und die Aetherdämpfe, welche aus dem Kolbenhals entweichen, brennen, wenn sie entzündet werden, mit grosser, leuchtender Flamme.

Wird die Säure rasch unter Umrühren zu verhältnissmässig wenig Wasser gegossen, welches sich in einem Becherglas befindet, so zeigt die Dampfentwickelung auch ohne Zuhülfenahme des Aethers die bedeutende Temperaturerhöhung.

b. Volumverminderung beim Mischen der Säure mit Wasser. Eine etwa 70 cm lange und 1 cm weite, einerseits zugeschmolzene Glasröhre wird etwa zu $^2/_3$ mit concentrirter englischer Schwefelsäure gefüllt; dann giesst man soviel Wasser, welches sich über der Säure lagert, nach, dass die Röhre beinahe voll wird und bezeichnet die Höhe der ganzen Flüssigkeitssäule durch einen über die Röhre geschobenen Kautschukring (schmalen Schlauchabschnitt).

Das offene Ende der Röhre wird nun verkorkt und durch gelindes Schütteln und dann durch Neigen der mittelst des Handtuchs gefassten Röhre die Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten bewerkstelligt. Hierbei tritt ziemlich starke Erhitzung ein; ein Springen der Röhre ist aber bei richtigem Mischen nicht zu befürchten [1]), nur muss man besorgt sein, die besonders stark erhitzten Flüssigkeitsschichten durch Schütteln möglichst rasch zu vertheilen.

Ist die Mischung vollendet, so lässt man die Röhre vorsichtig durch auffliessendes Wasser erkalten und findet dann, dass das Niveau der gemengten Flüssigkeiten etwa 4 bis 5 cm weit unter dem durch den Kautschukring bezeichneten, früheren Stand zurückbleibt.

c. Trocknen von Gasen durch concentrirte Schwefelsäure. Das Vermögen der concentrirten Säure den Wasserdampf aus feuchten Luftarten an sich zu ziehen, kann in folgender Weise verdeutlicht werden:

---

[1]) Immerhin empfiehlt es sich, die Röhre beim Mischen über den Brunnentrog oder über eine grosse Porcellanschale zu halten, damit event. die Säure nicht den Tisch überfluthet.

Unter eine Glasglocke stellt man irgend ein nicht zu unempfindliches Hygroskop, welches auch aus der Entfernung zu beobachten ist, etwa ein Wettermännchen oder dergl., und daneben eine Schale mit warmem Wasser. Nach einigen Augenblicken zeigt das Hygroskop feuchte Luft an; dann vertauscht man die Wasserschale mit einem flachen Gefäss, welches concentrirte Schwefelsäure enthält und nach einiger Zeit wird das Hygroskop anzeigen, dass die Luft unter der Glocke wieder trocken geworden ist.

d. Verkohlung organischer Substanzen durch Schwefelsäure. Da die Verkohlung hierbei eine Folge der Wasserentziehung ist, so wirkt die Schwefelsäure um so energischer, je mehr sich ihre Zusammensetzung dem Anhydrid nähert.

Schwefelsäure-Anhydrid verwandelt Sägespähne, Leinwand, Zucker etc. sofort in eine kohlige Masse.

Rauchendes Vitriolöl wirkt fast ebenso, concentrirte englische Schwefelsäure weniger heftig. Doch werden eingetauchte Holzspähne in kürzester Zeit schwarz, wenn sie in concentrirte Schwefelsäure gebracht werden. Rohrzucker mit etwas concentrirter Schwefelsäure in einem Kölbchen oder Reagenzrohr erwärmt, wird unter Gasentwickelung in eine aufgeblähte, kohlige Masse verwandelt.

Hierauf gründet sich auch die Methode, freie Schwefelsäure in Essig nachzuweisen, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Zucker versetzt und in gelinder Wärme abdampft. Hierdurch wird die vorhandene Schwefelsäure immer concentrirter und erlangt schliesslich die Fähigkeit, den zugefügten Zucker zu verkohlen.

Dieser Versuch lässt sich in ganz kurzer Zeit ausführen, indem man ein wenig ungefärbte Essigsäure mit etwas Schwefelsäure und Zucker versetzt und in einer Porcellanschale über der directen Flamme rasch abdampft. Der Inhalt der Schale nimmt alsbald eine schwarze Farbe an.

e. Schwefelsäure und Metalle.

α. Verhalten der verdünnten Schwefelsäure zu Eisen und Zink siehe bei Wasserstoff.

β. Verhalten der concentrirten Schwefelsäure zu Kupfer, Quecksilber (Kohle und Schwefel) siehe bei Schwefligsäure-Anhydrid.

f. Reduction der Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff, siehe bei Letzterem.

3. Bildung der schwefelsauren Salze.

a. Durch Oxydation von Schwefelmetallen. Die Ueberführung der Schwefelmetalle in schwefelsaure Salze erfolgt häufig schon durch den Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur (beim Rösten der Erze); sie kann aber durch kräftige Oxydationsmittel in kürzester Zeit bewirkt werden.

α. Gefälltes, trocknes Schwefelblei oder sehr fein gepulverter Bleiglanz wird in einem Kölbchen mit roth rauchender Salpetersäure übergossen und erwärmt. Es entsteht schwefelsaures Blei als weisses Pulver.

β. Gefälltes und getrocknetes Schwefelkupfer löst man in rauchender Salpetersäure unter Erwärmen auf. Der anfangs theilweise abgeschiedene Schwefel wird bald grösstentheils oxydirt sein. Die blaue Flüssigkeit würde beim Abdampfen Krystalle von Kupfervitriol liefern; mit Wasser verdünnt und mit Chlorbariumlösung versetzt scheidet sie schwefelsaures Barium aus.

b. Aus Schwefel und schmelzendem Salpeter siehe bei Salpeter (Kalium).

c. Durch Glühen unterschwefligsaurer Salze. Unterschwefligsaures Natrium wird in einem Porcellantiegel (oder auf Platinblech, welches jedoch angegriffen wird) zuerst entwässert und hierauf zum Glühen erhitzt. Ist die Schwefelflamme erloschen, so giebt der in Wasser gelöste Rückstand mit Chlorbarium die Schwefelsäure-Reaction.

Bei starkem Glühen des Gemenges aus kohlensaurem Kalium und Schwefel (siehe Seite 263 d.) entsteht gleichfalls in Folge der Zersetzung des anfänglich gebildeten unterschwefligsauren Kaliums schwefelsaures Salz.

d. Aus Schwefligsäure-Anhydrid und Hyperoxyden. Bleihyperoxyd erhitzt sich in einer Atmosphäre von Schwefligsäure-Anhydrid bis zum Erglühen, indem weisses schwefelsaures Blei gebildet wird. Die Ausführung dieses Versuchs wurde Seite 260, e. α. besprochen.

e. Durch Oxydation schwefligsaurer Salze. Als Oxydationsmittel kann übermangansaures Kalium dienen, welches in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung von schwefligsaurem Natrium eingegossen wird. Die Entfärbung der rothen Flüssigkeit hört auf, sobald alles schwefligsaure Salz in schwefelsaures überführt ist.

Chlorwasser verwandelt das aufgelöste schwefligsaure Natrium gleichfalls mit Leichtigkeit in Sulfat, wie durch Chlorbariumlösung erkannt werden kann (nur müsste bei diesen Reactionen vorausgesetzt werden können, dass das schwefligsaure Natrium vorher frei von Sulfat war).

f. Aus Schwefelsäure-Anhydrid und Metalloxyden. Hierbei findet die Vereinigung meist mit bedeutender Wärmeentwickelung, oft sogar unter Erglühen statt. Die Oxyde des Bariums und Calciums verhalten sich in dieser Weise.

Am einfachsten und sichersten wird der Versuch mit wasserfreiem Bariumoxyd angestellt, indem man eine Messerspitze der gepulverten Substanz auf etwas Schwefelsäure-Anhydrid herabfallen lässt, welches sich auf dem Boden eines trocknen Reagenzröhrchens befindet. Heftiges Glühen tritt von selbst ein (event. bei ganz gelindem Erwärmen) und der Baryt wird in unlösliches Bariumsulfat verwandelt.

Steht kein Anhydrid, sondern nur rauchende Schwefelsäure zur Ver-

fügung, so erwärmt man diese in einer Retorte und leitet die Anhydriddämpfe durch eine Kugelröhre, welche etwas erhitztes, wasserfreies Bariumoxyd enthält; auch hierbei findet Glüherscheinung statt. Die erst angegebene Verfahrungsweise ist jedoch unbedingt empfehlenswerther.

g. Aus Schwefelsäure und Metalloxyden oder -hydroxyden. Zinkoxyd, Magnesiumoxyd lösen sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; ebenso die entsprechenden Hydroxyde.

Calciumoxyd oder Hydroxyd, welches von Chlorwasserstoffsäure leicht gelöst wird, wie an einer Probe jener Substanz nachgewiesen werden kann, geht bei der Digestion mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium über, welches von Salzsäure nicht gelöst wird.

h. Aus Schwefelsäure und Salzen schwächerer Säuren. Kohlensaures Natrium wird beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure in schwefelsaures Salz überführt, während Kohlensäure-Anhydrid unter Aufbrausen entweicht.

Salpetersaures Blei, welches in Wasser gelöst ist, wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Schwefelsaures Blei scheidet sich als schwerlöslich aus.

Auf der Zersetzung des salpetersauren Kaliums durch Schwefelsäure beruht die Gewinnung der Salpetersäure; siehe diese.

4. Eigenschaften und Zersetzungen der schwefelsauren Salze.

a. Verhalten vieler schwefelsaurer Salze in der Glühhitze. In einem trocknen Reagenzröhrchen erhitzt man wasserfreies (weisses) schwefelsaures Kupfer vorsichtig bis zum schwachen Glühen. Das entweichende Schwefligsäure-Anhydrid kann durch ein schwach angefeuchtetes blaues Lakmuspapier charakterisirt werden. Der Inhalt des Röhrchens färbt sich braunschwarz, weil er in Kupferoxyd umgewandelt wird.

b. Reduction vieler Sulfate zu Sulfiden durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrom.

α. In einem bedeckten Porcellantiegel glüht man ein Gemenge von wasserfreiem schwefelsaurem Natrium mit Kienruss ziemlich stark über der Gebläseflamme, taucht den Tiegel in eine Schale mit Wasser (wobei er natürlich zerspringt, wenn man ihm keine Zeit zur Abkühlung geben konnte) und zeigt, dass die filtrirte Lösung der geschmolzenen Masse durch die Lösung eines Bleisalzes in Folge der Bildung von Schwefelblei geschwärzt wird.

Rascher kann diese Reduction in kleinem Maassstabe in der Art ausgeführt werden, dass man einige Messerspitzen des obigen Gemenges in eine Höhlung legt, welche in einem genügend grossen Stück guter Holzkohle hergestellt worden war, und nun die keinen allzugrossen Luftüberschuss enthaltende Flamme eines Gasgebläses darauf richtet.

Sobald die Masse nicht mehr sehr stark aufschäumt, beendigt man das Erhitzen, da sonst das Schwefelnatrium sich zu sehr in die Kohle ziehen würde, schneidet das Product sammt der anhängenden Kohle mit dem Messer heraus, löst in Wasser, filtrirt und prüft mit Bleilösung.

In noch kleinerem Maassstabe lässt sich auch die Reduction auf der Kohle mit Hülfe des Löthrohrs ausführen, worauf dann die Masse auf ein blankes Silberblech oder eine gescheuerte Silbermünze gelegt und mit einem Tropfen Wasser verrührt wird. Das Silber schwärzt sich an der betreffenden Stelle in Folge der Bildung von Schwefelsilber.

β. Trocknes schwefelsaures Blei wird in einer Kugelröhre, durch welche ein langsamer Strom von getrocknetem Wasserstoffgas passirt, zum Glühen erhitzt, nachdem alle Luft ausgetrieben ist. Das weisse Pulver nimmt eine schwarze Farbe an, indem es zu Bleisulfid reducirt wird; gleichzeitig condensiren sich Wasserdämpfe weiter stromabwärts in der Röhre, und es treten auch Dampfwolken aus derselben heraus.

5. Reactionen der Schwefelsäure und ihrer Salze.

Chlorbariumlösung scheidet aus verdünnter Schwefelsäure oder der Lösung ihrer Salze einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Barium aus, der sich auch nicht beim Kochen in verdünnter Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure löst.

Salpetersaures Blei oder die Lösung eines anderen Bleisalzes giebt einen schweren, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei, insofern die Flüssigkeiten nicht allzu verdünnt waren. Der Niederschlag wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure vollständig gelöst.

Unlösliche schwefelsaure Salze werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium oder Natrium oder auch wohl beim Kochen mit den Lösungen dieser Carbonate in der Weise zersetzt, dass lösliches schwefelsaures Kalium resp. Natrium entsteht, während das anfänglich an Schwefelsäure gebundene Metall nunmehr als kohlensaures Salz den Rückstand bildet.

Gefälltes schwefelsaures Blei wird in einer Porcellanschale mit concentrirter Natriumcarbonatlösung gekocht, die Flüssigkeit filtrirt und im Filtrat, nach Vertreibung der Kohlensäure durch Zusatz von Salpetersäure, mittelst Chlorbarium die Schwefelsäure nachgewiesen. Der ausgewaschene Rückstand wird auf dem Filter mit Salpetersäure übergossen, wobei Aufbrausen erfolgt und sich das kohlensaure Blei löst. Die ablaufende Flüssigkeit giebt mit Schwefelwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure die für Blei charakteristischen Niederschläge.

War der Rückstand auf dem Filter nicht gut ausgewaschen, so wird beim Aufgiessen von Salpetersäure die Flüssigkeit trüb ablaufen; man muss sie dann noch ein zweites Filter passiren lassen und kann die hierfür nöthige Zeit sehr gut mit der Erklärung dieser Rückzersetzung ausfüllen.

§. 9.

Schwefelwasserstoff, H_2S.

1. Bildungsweisen.

a. **Aus Wasserstoff und erhitztem Schwefel.** Durch die etwas Schwefel enthaltende Kugelröhre *b*, Fig. 182, wird ein langsamer Strom von Wasserstoffgas geleitet, welches aus Zink und vorher verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch Chlorcalcium getrocknet wird. In *B* befindet sich eine Bleilösung (essigsaures oder salpetersaures Blei), welche vom durchstreichenden Wasserstoff nicht getrübt werden

Fig. 182.



darf. Erhitzt man dann den Schwefel in *b* bis nahe zu seinem Siedepunkt, so bildet sich Schwefelwasserstoff, welches aus der Bleilösung sofort schwarzes Bleisulfid abscheidet.

Auch dadurch lässt sich die Anwesenheit dieses Gases erkennen, dass man einen mit Bleilösung befeuchteten Fliesspapierstreifen in den Gasstrom hält. Das Papier schwärzt sich augenblicklich.

b. **Aus Wasserstoff und glühenden Schwefelmetallen.** Die Sulfide vieler schweren Metalle werden beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in der Weise zersetzt, dass Schwefelwasserstoffgas entweicht und Metall oder ein niedrigeres Sulfid zurückbleibt.

Der Versuch kann in derselben Weise wie der vorstehende ausgeführt werden.

Trocknes Schwefelsilber oder gepulverter Zinnober[1]) oder gefälltes und getrocknetes Schwefelkupfer werden in der Kugelröhre

[1]) Bei Anwendung von Zinnober empfiehlt es sich, eine zweikugelige Röhre

zum Glühen erhitzt, nachdem vorher durch den Wasserstoffstrom sämmtliche Luft aus dem ganzen Apparat ausgetrieben worden war.

Bei Schwefelsilber bleibt grauweisses moossartiges Silber, bei Kupfersulfid schwarzes, in Octaëdern krystallisirtes Kupfersulfür zurück und bei Zinnober sublimiren kleine Quecksilberkügelchen, welche als grauer Beschlag erscheinen.

c. Aus schwefliger Säure, Sulfiten und Hyposulfiten durch Reduction und Hydrirung. In einem mit Trichterrohr und Gasleitungsröhre versehenen Entwickelungskolben wird schwefelfreies Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen.

Das entweichende Wasserstoffgas wird direct in ein mit Bleilösung gefülltes Gefäss geleitet, wobei keine Schwärzung der Bleilösung eintreten darf. Dies geschieht aber sofort, wenn man durch das Trichterrohr wässerige schweflige Säure oder die Lösung eines schwefligsauren oder unterschwefligsauren Salzes einfliessen lässt.

Der nascirende Wasserstoff verursacht in diesem Falle die Reduction der Sauerstoffverbindung des Schwefels und die gleichzeitige Hydrirung desselben.

Statt den Gasstrom in Bleilösung zu leiten, kann man ihn auch gegen einen mit Bleilösung getränkten Fliesspapierstreifen richten und wird fast augenblickliche Schwärzung des Papiers in Folge der Bildung von Schwefelblei wahrnehmen.

d. Aus Schwefelsäure durch Reduction und Hydrirung. Wenn aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffgas entwickelt wird und man fügt, wie häufig geschieht, concentrirte Schwefelsäure zu, um die Entwickelung zu beschleunigen, so zeigt sich das Gas in der Regel schwefelwasserstoffhaltig, besonders dann, wenn sich die concentrirte, durch das Trichterrohr nachgegossene Säure unvermischt am Boden des Entwickelungskolbens gelagert hat.

Um diese Verunreinigung des Wasserstoffgases durch Schwefelwasserstoff absichtlich hervorzurufen, benutze man einen, wenigstens 1 l fassenden, dünnwandigen Glaskolben (dicke zweihalsige Flaschen könnten in Folge der bedeutenden Hitze springen) als Entwickelungsgefäss und leite das aus etwas Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Gas durch eine 1 cm weite Röhre in Bleilösung. Es wird keine Schwärzung eintreten. Hierauf lässt man, ohne umzuschwenken, langsam concentrirte Schwefelsäure durch das Trichterrohr, welches tief in der Flasche herabreicht, auf den Boden derselben fliessen, so dass sich unten eine dünne Schicht der concentrirten Säure bildet. Der Kolbeninhalt erhitzt sich bedeutend und daher kann aus der heissen concentrirten Schwefelsäure

---

zu verwenden, in deren erste Kugel das Schwefelmetall gebracht wird. In der zweiten, mehr stromabwärts gelegenen Kugel sammelt sich schliesslich metallisches Quecksilber an.

durch das Zink schweflige Säure entwickelt werden, welche alsbald mit nascentem Wasserstoff in Berührung kommt und in Schwefelwasserstoff überführt wird.

Die vorgelegte Bleilösung oder ein in den Gasstrom gehaltener mit Bleilösung benetzter Fliesspapierstreifen schwärzen sich sogleich.

Da das Springen des Entwickelungskolbens immerhin nicht zu den Unmöglichkeiten gehört, so dürfte die Vorsicht, denselben in eine mit etwas Papier ausgelegte Schale zu stellen, nicht als ganz unnöthig erscheinen. Auch hüte man sich allzuviel concentrirte Schwefelsäure zuzufügen, weil sonst die Gasentwickelung so heftig wird, dass das eine Gasleitungsrohr nicht ausreichend ist und die kochende Säure durch die Trichterröhre oben herausgepresst wird; event. könnte bei Verstopfung derselben auch Explosion eintreten. Darum darf der Entwickelungskolben nicht zu klein und die Gasleitungsröhre nirgends zu eng sein.

2. Gewinnungsmethoden des Schwefelwasserstoffgases.

Aus Schwefeleisen und verdünnten Säuren. Hierzu dienen die nämlichen Apparate, wie solche zur Entwickelung des Wasserstoffgases Verwendung finden. Da bei der Benutzung derselben das Entweichen des Gases in die Zimmerluft nicht vollständig vermieden werden kann, so stellt man die constanten Apparate meist in einem Abzugsschrank auf, welcher das übelriechende Gas möglichst rasch wegführt.

Dies lässt sich jedoch bei einigen Vorlesungsversuchen nicht wohl ausführen, und man ist darum um so mehr genöthigt, der Gasleitungsröhre die oben (Fig. 119 oder 120, S. 176) beschriebene Abzweigung zu geben, welche das unbenutzte Gas sofort in Natronlauge leitet, von der es absorbirt wird, wenn man keine constanten Apparate benutzt.

Diese sind aber trotz ihrer Mängel auch für die weiter unten beschriebenen Versuche am geeignetsten.

Zur Entwickelung des Gases dient allgemein das Schwefeleisen, welches sehr billig im Handel zu haben ist und in etwa haselnussgrossen Stückchen verwendet zu werden pflegt. Als Säure benutzt man verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure mit 14 Vol. Wasser) oder verdünnte Salzsäure (1 Vol. concentrirte Säure mit 2 Vol. Wasser).

Von der grossen Reihe gebräuchlicher Constructionen für constante Schwefelwasserstoffapparate dürften diejenigen besonders zu empfehlen sein, bei welchen die mit Eisensalz gesättigte Lösung durch ihr grösseres specifisches Gewicht in ein besonderes Gefäss herabsinkt oder wenigstens so tief niederfallen kann, dass sie beim Oeffnen des Glashahns, also beim Gebrauch des Apparats, nicht wieder mit dem Schwefeleisen in Berührung kommt. Dann ist es von Vortheil für die längere Benutzbarkeit der Füllung, wenn die Säure nicht zu concentrirt genommen wird; eine stärkere Gasentwickelung suche man lieber durch Vergrösserung der Dimensionen des Apparats zu erreichen.

Ein Hauptnachtheil vieler gebräuchlichen Vorrichtungen ist das leichte Undichtwerden derselben, und in dieser Hinsicht verdienen solche Apparate den Vorzug, deren Hähne und Stopfenzahl auf ein Minimum reducirt ist. Folgender, besonders für kleinere Dimensionen geeigneter Apparat hat diesen Vortheil aufzuweisen.

In dem äusseren etwa 40 cm hohen und 12 cm weiten Glascylinder, Fig. 183, befindet sich die verdünnte Säure, welche beim Aufsetzen der durch den nicht dicht passenden Kork geschobenen, inneren, 5 bis 6 cm weiten Röhre von unten in diese eindringt. Das etwas verjüngte, aber offene untere Ende der Röhre ist durch einige Bimssteinstücke lose verstopft, so dass keine Bröckchen des über dem Bimsstein befindlichen Schwefeleisens in das äussere Gefäss herabfallen können. Das obere Ende der Röhre wird durch einen guten Kautschukstopfen geschlossen, welcher die mit eingeschliffenem und eingefettetem Glashahn versehene Gasleitungsröhre trägt.

Fig. 183.



Die Mechanik des Apparats ist sehr einfach. Beim Oeffnen des Hahns dringt die Säure von unten in den Cylinder und die Gasentwickelung beginnt; beim Schliessen des Hahns drückt das am Entweichen verhinderte Gas die Säure aus der Röhre wieder nach unten heraus. Durch theilweises Oeffnen des Hahns kann die Stärke des Gasstroms leicht innerhalb der gegebenen Grenzen bequem verändert werden.

Die gebildete, concentrirtere Salzlösung sinkt in den unteren Theil des äusseren Cylinders herab und so ist ein Verstopfen der unteren Röhrenöffnung oder ein Ueberziehen des Schwefeleisens mit auskrystallisirtem Eisensalz nicht so leicht zu befürchten.

Diese Vorrichtung lässt sich statt zur Darstellung von Schwefelwasserstoff auch eben so gut für Wasserstoffgas benutzen, wenn an Stelle des Schwefeleisens grosskörniges Zink [1]) gebracht wird.

---

[1]) Für constante Wasserstoffentwickelungsapparate fand ich es zweckmässiger, das Zink nicht zu granuliren, sondern die käuflichen, einige Centi-

Die bei Wasserstoff beschriebenen constanten Entwickelungsapparate, Fig. 40 und Fig. 41, S. 69 u. 70, eignen sich begreiflicher Weise auch zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff.

Bei Apparat Fig. 41 sind es aber drei durchbohrte Korke und ein Hahn, bei Fig. 40 ist es gar noch eine eingeschliffene Glasröhre, auf deren luftdichten Schluss man sich verlassen muss, während der zuletzt beschriebene Apparat nur einen Stopfen und einen Hahn aufweist und also bei ihm die Wahrscheinlichkeit des Undichtwerdens um die Hälfte geringer ist.

b. Aus Schwefelantimon und Chlorwasserstoffsäure. Fein gepulvertes, natürliches Dreifach-Schwefelantimon wird in einem mit Trichter- und Gasleitungsrohr versehenen Entwickelungskolben mit concentrirter Salzsäure über dem Drahtnetz erhitzt, Fig. 120, S. 177.

Es entwickelt sich ein ziemlich langsamer Strom von Schwefelwasserstoffgas, welches sich vor dem mit Schwefeleisen dargestellten dadurch auszeichnet, dass es nicht wie dieses mit Wasserstoffgas verunreinigt ist.

Da sich natürlicherweise Salzsäuredämpfe mit dem Gase verflüchtigen, so lässt man dasselbe zunächst eine wenig Wasser enthaltende Waschflasche passiren.

c. Auffangen des Schwefelwasserstoffgases. Der grossen Löslichkeit des Gases in kaltem Wasser wegen muss es über heissem oder mit Kochsalz gesättigtem Wasser aufgefangen werden. Nicht nur die Wanne, sondern auch die zu füllenden Cylinder müssen daher heisses etc. Wasser enthalten und der Gasstrom darf nicht zu langsam sein; nichtsdestoweniger lässt sich diese Operation nicht geruchlos ausführen, und es erscheint darum geboten, wenn man überhaupt darauf reflectirt, das Gas in Cylindern etc. aufgesammelt zu haben, diese Arbeit am geeigneten Ort vor der Vorlesung auszuführen.

Auch über Quecksilber kann das Gas aufgefangen werden, man lasse es aber nicht allzulange mit jenem in Berührung, weil sonst Schwefelquecksilber unter Abscheidung von Wasserstoffgas entsteht.

3. Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases.

a. Saure Reaction. Ein in den Gasstrom gehaltener und schwach angefeuchteter, blauer Lakmuspapierstreifen röthet sich deutlich.

b. Löslichkeit in Wasser.

α. Mit Hülfe eines raschen Gasstroms wird eine Flasche über kaltem Wasser zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gefüllt, rasch unter Wasser mit dem Ballen der Hand geschlossen und hierauf tüchtig ge-

meter dicken Platten in einem Ofenfeuer bis nahe zum Schmelzen zu erhitzen und dann mit dem Hammer event. theilweise unter Anwendung eines Meissels zu zerschlagen. Das heisse Metall ist äusserst bröcklich und man erhält so mit grosser Leichtigkeit haselnussgrosse Stücke, welche im Wasserstoffapparate viel weniger rasch zu Pulver zerfallen als die Granalien.

schüttelt. Wird jetzt die verschliessende Hand weggenommen, so hört man, wie die äussere Luft mit Gewalt in den leeren Raum einstürzt. Oeffnet man dagegen die Flasche nach dem Schütteln unter Wasser, so steigt dieses rasch in der Flasche in die Höhe und füllt sie zum grössten Theil aus.

β. Darstellung des Schwefelwasserstoffwassers. Das durch ein (wenig Wasser enthaltendes) Waschfläschchen von mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen gereinigte Gas lässt man eine Reihe mit kaltem Wasser gefüllter, dreihalsiger Flaschen (Woulf'schen Apparat) passiren, siehe bei Fig. 97, S. 148 oder Fig. 124, S. 181.

c. Giftige Wirkung des Schwefelwasserstoffgases. Als Versuchsobject dient am besten eine lebende Maus, die man sich bei Zeiten zu verschaffen suchen muss, da sie in der Regel, wenn sie ge-

Fig. 184.



braucht werden soll, nicht zur Disposition stehen wird. Anderenfalls mag eine Taube benutzt werden; eine solche ist immer lebend zu kaufen.

Die Taube, event. die Mausefalle nebst dem gefangenen Thier wird in einen hohen Glascylinder, Fig. 184, gestellt, dessen Rand oben abgeschliffen ist und mit einer gleichfalls geschliffenen und tüchtig mit Talg bestrichenen Glasplatte luftdicht verschlossen werden kann [1]). Diese besitzt zwei Durchbohrungen, in welchen die Gasleitungsröhren mit Glaserkitt [2]) oder Siegellack eingekittet sind.

[1]) Vor dem Auflegen des Deckels kann die Maus freigelassen werden, indem man mit der Hand oder mit einem Stock den Drahtstiel der Fallthüre herunterdrückt, bis die Maus herausspaziert ist; dann kann auch die Falle mit einer Zange herausgenommen werden. Jedenfalls muss man sich hüten mit der Hand zu weit in den Cylinder herabzureichen, damit nicht die Maus auf den Aermel springend das Weite sucht.

[2]) Derselbe besteht aus Kreidepulver und Leinöl, welche solange zusammen geschlagen und geknetet werden, bis die richtige Zähigkeit erreicht ist. Rascher trocknet ein Teig aus Kreidepulver und Natronwasserglaslösung.

Aus dem Entwickelungsgefäss ist dann ein **starker Strom Schwefelwasserstoffgas** in den Cylinder einzuleiten, damit das Thier rasch stirbt. Das überschüssige Gas wird zunächst in einen kleinen, mit Natronlauge gefüllten Cylinder geführt, um hier grösstentheils absorbirt zu werden; der Rest des Gases tritt dann in den Abzug.

d. **Die Zersetzung des Blutes durch Schwefelwasserstoff** kann mit demselben Apparat gezeigt werden, doch ist ein so grosser Cylinder nicht nöthig.

Aus einem Schlachthaus lässt man sich Blut holen, füllt dieses in eine Thierblase oder einen Wurstdarm und stellt oder hängt das Ganze in den Cylinder. Wird nun Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, so durchdringt es die Hülle und sehr bald nimmt das Blut, welches anfangs röthlich durch den Darm durchschimmerte, eine schwarzgraue Farbe an.

Oxydation des Schwefelwasserstoffs.

e. **Brennbarkeit des Schwefelwasserstoffgases in der Luft.**

α. Das aus einem Entwickelungsapparat ausströmende Gas wird, **nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparat ausgetrieben** ist, an einer nach oben gebogenen Glasröhre entzündet.

Die blaue Flamme producirt Wasserdampf, welcher durch Ueberstülpen eines trocknen Glaskolbens condensirt und dadurch sichtbar gemacht wird, und Schwefligsäure-Anhydrid, welches durch schwach angefeuchtetes blaues Lakmuspapier erkannt werden kann, da Letzteres, wenn es über die Flamme gehalten wird, sich sehr lebhaft röthet.

β. Bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt nicht aller Schwefel, sondern scheidet sich zum Theil als fester Staub aus. Dies lässt sich in der Weise zeigen, dass man das in einem aufrechtstehenden, etwas hohen und nicht allzuweiten Cylinder enthaltene Gas entzündet. Die blaue Flamme steigt bis zum Boden des Cylinders herab, findet aber hier nicht genügenden Sauerstoff und es bedeckt sich daher die Innenwand des Cylinders mit gelbem Schwefelanflug.

Einfacher kann die Schwefelabscheidung im Inneren der Flamme dadurch gezeigt werden, dass man das aus einer Röhre ausströmende Gas entzündet und eine Porcellanschale in die Flamme hält. Die Schale bedeckt sich mit tiefgelbem Schwefel.

f. **Entzündung des Gases durch energische Oxydationsmittel.**

α. **Durch rauchende Salpetersäure.** Mehrere starkwandige und etwas weithalsige Glasfläschchen von $^1/_4$ bis $^1/_2$ l Inhalt werden mit Schwefelwasserstoffgas [1]) über heissem Wasser oder Kochsalzlösung

[1]) Wenn diesem Gas viel Wasserstoff beigemengt ist, so findet die Entzündung nicht statt und A. W. Hofmann empfiehlt deshalb das Schwefelwasser-

vollständig gefüllt und dann noch einige Augenblicke über der Gasleitungsröhre stehen gelassen, damit sich das an den Glaswänden anhängende Wasser herabzieht. Die Fläschchen sind unter Wasser hierauf gut zu verkorken; Glasstopfen reibt man vorher mit etwas Talg ein, damit sie gasdicht schliessen.

Zur Ausführung des Versuchs wird eins jener Fläschchen entkorkt, sofort aber seine Mündung mit einem Finger oder dem Ballen der linken Hand verschlossen. Aus einem roth rauchende Salpetersäure enthaltenden Kölbchen giesst man nun rasch, so wie die Mündung frei gemacht ist, etwas Säure in das Fläschchen.

Fast augenblicklich findet die Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases unter Verpuffung statt. Man beobachtet eine Flamme, dichte rothbraune Dämpfe und ausgeschiedenen Schwefel, welcher die Innenwand des Gefässes überzieht.

Da leicht etwas Salpetersäure bei der Verpuffung herausgespritzt werden kann, so ziehe man sich im entscheidenden Moment ein wenig zurück.

Das Experiment ist bei kleinen Dimensionen des mit Gas gefüllten Fläschchens durchaus gefahrlos. Selbst mit noch geringeren Quantitäten des Gases, etwa 100 bis 200 cbcm, lässt sich der Versuch ganz gut ausführen.

Das Bereithalten mehrerer mit Gas gefüllter Fläschchen ist eine nicht zu vernachlässigende Vorsichtsmaassregel, da das Gelingen des Versuchs von mancherlei Ursachen abhängt; Anwesenheit von Luft oder zuviel Wasser, welches die zugefügte Salpetersäure verdünnt, dürften als Hauptveranlassungen des Misslingens anzuführen sein.

β. Durch Bleihyperoxyd. Auf trocknes Bleihyperoxyd, welches sich in einem Löffel oder Porcellanschälchen befindet, lässt man durch Chlorcalcium (nicht durch Schwefelsäure) getrocknetes Schwefelwasserstoffgas strömen. Sofort entzündet sich das nachfolgende Gas. Durch Ausblasen oder momentanes Zudrücken eines vom Gas durchflossenen Kautschukschlauchstücks löscht man die Flamme aus und entzündet das Gas abermals, indem man es gegen das Bleihyperoxyd strömen lässt.

Der Versuch kann öfter hintereinander mit demselben Hyperoxydquantum wiederholt werden, wenn man diesem nur durch Umrühren eine erneute Oberfläche gegeben hat, weil seine Umwandlung in Schwefelblei hauptsächlich an der äusseren Fläche stattfindet.

g. Schwefelwasserstoff und Jodsäure. Eine Lösung von Jodsäure scheidet auf Zusatz von wenig Schwefelwasserstoffwasser Jod aus.

---

stoffgas nicht aus Schwefeleisen, sondern aus Schwefelantimon und Salzsäure darzustellen. Ich kann übrigens beifügen, dass im hiesigen Laboratorium schon seit vielen Jahren der Versuch mit aus käuflichem Schwefeleisen gewonnenem Schwefelwasserstoff ausgeführt wurde und stets mit dem besten Erfolg.

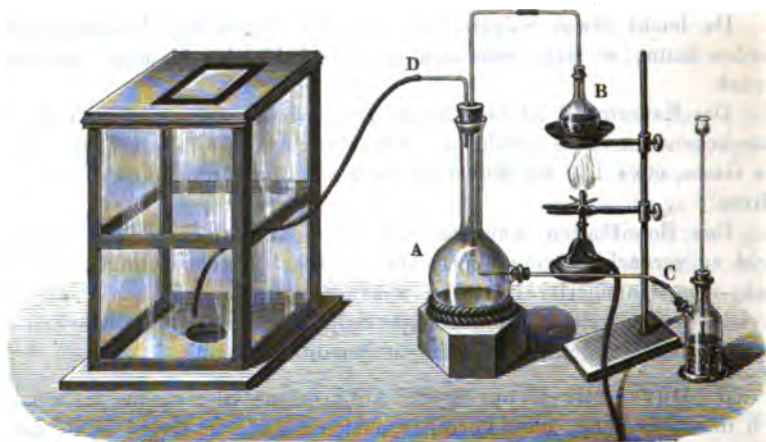
(Dass Letzteres den Schwefelwasserstoff noch weiter zerlegt, gehört nicht zu den hier anzuführenden Oxydationsversuchen; siehe daher S. 292, oder S. 238, b.)

h. Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure-Anhydrid. Treffen beide Gase in nicht absolut trocknem Zustand zusammen, so scheidet sich Schwefel ab, während Wasser und eine geringe Menge Pentathionsäure gebildet wird.

Der zu diesem Versuch anzuwendende Apparat dürfte etwa in der Art zusammengestellt sein, wie Fig. 185 zeigt.

Im Kolben *B* wird aus Kupferspähnen und Schwefelsäure oder auf eine sonstige Weise Schwefligsäure-Anhydrid (siehe Darstellungsmethoden desselben) entwickelt und durch eine recht weite Röhre in den Ballon *A*

Fig. 185.



geleitet. Sobald diese Gasentwickelung beginnt, giesst man durch die Trichterröhre der mit Schwefeleisen und Wasser beschickten Flasche *C* concentrirte Schwefelsäure ein, worauf das freiwerdende Schwefelwasserstoffgas in *A* mit dem Schwefligsäure-Anhydrid zusammentrifft. Nach einigen Augenblicken, oft nicht sogleich, tritt die Zersetzung ein und der sich ausscheidende Schwefel überzieht sehr bald die innere Wandung des Ballons als dicke, gelbe Schicht.

Die überschüssigen Gase werden durch den Kautschukschlauch *D* einer Abzugsvorrichtung zugeleitet.

i. Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Wenn concentrirte Schwefelsäure als Füllung der von Schwefelwasserstoff zu passirenden Trockenflaschen benutzt wird, so zeigt sich oft ein bedeutender Schwefelniederschlag in der Säure. Diese unter Entwickelung von Schwefligsäure-Anhydrid stattfindende Zersetzung tritt besonders stark beim Zusammentreffen von Schwefelwasserstoffgas mit rauchendem Vitriolöl ein.

Um die Reaction auszuführen, leitet man durch Chlorcalcium getrocknetes Schwefelwasserstoffgas in rauchende Schwefelsäure, welche sich in einer zweihalsigen Flasche befindet. Die andere Tubulatur Derselben ist mit einer Röhre versehen, durch welche die entweichenden Gase einer Abzugs- oder Absorptionsvorrichtung (mit Natronlauge befeuchtete Bimssteinstücke) zugeführt werden.

Alsbald trübt sich die Säure durch den ausgeschiedenen Schwefel.

k. Schwefelwasserstoff reducirt manche Metallsäuren zu Oxyden. Die angesäuerte Lösung von dichromsaurem Kalium verwandelt durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser beim Erwärmen ihre gelbe Farbe in grün, indem Chromoxydsalz entsteht; gleichzeitig trübt sich die Flüssigkeit in Folge der Schwefelabscheidung.

Die dunkelrothe, stark verdünnte und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch Schwefelwasserstoffwasser auch in der Kälte sofort entfärbt; hierbei wird die Uebermangansäure sogar zu Manganoxydul reducirt, dessen salzsaure verdünnte Lösung farblos ist.

l. Schwefelwasserstoff reducirt manche Oxydsalze zu Oxydulsalzen. Eine Lösung von Eisenchlorür, von der eine Probe mit Ammoniak braunes Eisenhydroxyd ausscheidet, wird durch Erwärmen mit Schwefelwasserstoffwasser unter Schwefelfällung hellgrün und enthält nun Eisenchlorür. Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich kein brauner, sondern ein schmutziggrüner, für Eisenoxydulsalze charakteristischer Niederschlag aus.

Schwefelwasserstoff und Haloide.

m. Schwefelwasserstoff und Chlorgas. Beim Zusammentreffen der trocknen Gase wird Schwefel ausgeschieden und Chlorwasserstoff gebildet; ist Chlor im Ueberschuss vorhanden, so entsteht Chlorschwefel.

Um diese Reactionen zu zeigen, kann man sich des Apparats Fig. 185 bedienen. In *B* wird aus Braunstein und Salzsäure Chlorgas entwickelt; wenn die Entwickelung im Gange ist, giesst man in die Schwefeleisen und Wasser enthaltende Flasche *C* concentrirte Schwefelsäure. Sofort entstehen in *A* dichte weissgelbe Dämpfe und bald bedeckt sich die Glaswand des Ballons mit Schwefelbeschlag. Sorgt man nun dafür, dass das Chlorgas sich bedeutend rascher entwickelt, als das Schwefelwasserstoffgas, so sammeln sich bald in *A* braungelbe Oeltropfen, welche aus Chlorschwefel bestehen. Um Verstopfungen des Apparats zu vermeiden, erscheint es zweckmässig, die in den Ballon führenden Glasröhren etwas weit zu wählen. Soll der Versuch länger fortgesetzt werden, so ist der Ballon *A* durch kaltes Wasser abzukühlen, etwa in der Art wie bei Fig. 85, S. 126.

n. Schwefelwasserstoffgas und Chlorwasser. Starkes Schwefelwasserstoffwasser trübt sich beim Erwärmen mit starkem Chlor-

wasser sofort in Folge von Schwefelausscheidung, gleichzeitig bildet sich Schwefelsäure, welche in der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorbariumlösung nachgewiesen werden kann.

o. Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod. Tritt Schwefelwasserstoffgas zu Jod, welches in Wasser feinzertheilt oder in wässriger Jodwasserstoffsäure oder Jodkaliumlösung aufgelöst ist, so bildet sich unter Entfärbung der Flüssigkeit Jodwasserstoff bei gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel (siehe bei Jodwasserstoffsäure).

4. Flüssiger Schwefelwasserstoff. Siehe bei Wasserstoffsupersulfid.

5. Bildung von Metallsulfiden.

Ausser den bereits oben (S. 250) erwähnten Bildungs- resp. Darstellungsmethoden der Schwefelmetalle sind an dieser Stelle noch die zahlreichen und wichtigen Entstehungsweisen derselben zu erwähnen, welche auf der Zerlegung des Schwefelwasserstoffs beruhen.

a. Aus Schwefelwasserstoff und Metall.

α. Schwefelwasserstoff und Kalium. Schwefelwasserstoffgas wird durch eine Kugelröhre geleitet, in welcher sich ein erbsengrosses, gut abgetrocknetes Kaliumstückchen befindet (siehe Fig. 182, S. 282). Sobald alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, erhitzt man die Kugel zum Glühen, wobei sich das Kalium entzündet und im Schwefelwasserstoffstrom zu Schwefelkalium verbrennt, welches als eine braungelbe, geschmolzene Masse zurückbleibt. Um vom Schwefelwasserstoffgas nicht belästigt zu werden, führt man das aus der Kugelröhre austretende Gas dem Abzug zu, oder leitet es in Natronlauge.

β. Schwefelwasserstoff und Kupfer. Kupfer nimmt beim Erhitzen in Schwefelwasserstoff dessen Schwefel auf, geht in Sulfür über und hinterlässt Wasserstoffgas.

Ein beiderseits mit Kork- und Gasleitungsröhren versehenes Verbrennungsrohr, Fig. 186, von etwa 30 bis 40 cm Länge ist mit blanken Kupferdrehspähnen gefüllt und wird im Lampenofen zum Glühen erhitzt, während ein langsamer Strom von durch Chlorcalcium getrocknetem Schwefelwasserstoffgas die Röhre durchstreicht.

Selbstverständlich darf das Erhitzen der Röhre erst dann geschehen, wenn alle Luft aus dem ganzen Apparat ausgetrieben ist; diese Zeit benutze man, um zu constatiren, dass bei niederer Temperatur keine Zersetzung eintritt. Noch ehe das Kupfer genügend heiss ist, entzünde man das jenseits austretende Gas und halte eine Porcellanschale in die blaue Flamme; es findet Abscheidung von tiefgelbem Schwefel statt.

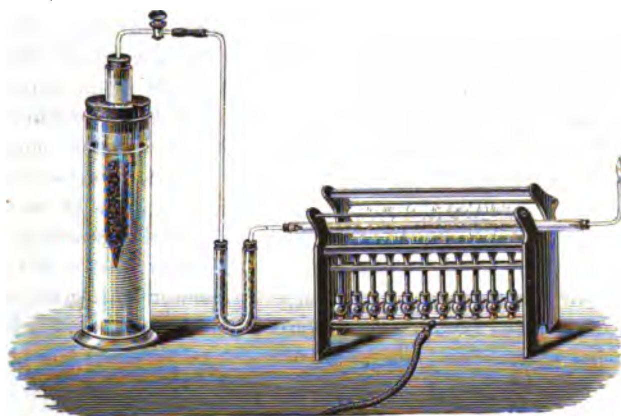
Sobald das Kupfer beginnt glühend zu werden, nimmt es eine glänzende schwarzgraue Farbe an, und wenn die Strecke glühenden Kupfers genügend lang ist, so kann das durchstreichende Gas allen Schwefels

beraubt werden, und das brennende Wasserstoffgas setzt dann keinen Schwefelbeschlag mehr an eine in die Flamme gehaltene Porcellanschale ab.

Nach beendigter Operation zeigt sich das Kupfer zum Theil in schwarzgraues Kupfersulfür, Cu_2S, umgewandelt.

Um von dem Geruch nicht belästigt zu werden, kann man die Flamme direct unter der Abzugsvorrichtung, Fig. 5, S. 8, brennen lassen,

Fig. 186.



event. das nicht entzündete Gas in einen Absorptionsthurm oder in die Abzugsöffnung im Tisch leiten.

b. Aus Schwefelwasserstoff und Metall bei Gegenwart freien Sauerstoffs. Viel leichter erfolgt die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Metalle, wenn gleichzeitig Sauerstoffgas zugegen ist, welches den freiwerdenden Wasserstoff binden kann.

Trifft feinzertheiltes Kupfer mit einem Gemenge von Schwefelwasserstoff und Sauerstoffgas zusammen, so findet heftiges Erglühen statt. Da das Gasgemenge hierbei verpufft, so muss bei der Construction des zu verwendenden Apparats darauf Rücksicht genommen werden.

Fein zertheiltes Kupfer kann leicht dadurch erhalten werden, dass man Zinkgranalien oder Blechschnitzel in Kupfervitriollösung bringt, welche mit Schwefelsäure angesäuert ist. Das ausgeschiedene Kupfer überzieht die Zinkstücke, bröckelt sich aber durch öfteres Umrühren derselben vollständig los. Ist die Lösung nahezu farblos geworden, so giesst man sie ab, wäscht den Bodensatz durch mehrmaliges Dekantiren gut aus und schlämmt schliesslich das Kupferpulver von den zurückbleibenden Zinkstücken ab. Jenes wird in einer flachen Porcellanschale von überstehendem Wasser durch Abgiessen desselben befreit und dann mit Alkohol gewaschen, welchen man hierauf gleichfalls möglichst abfliessen lässt.

Das Kupferpulver ist dann rasch bei gelinder Wärme vollständig auszutrocknen. Diese nur scheinbar etwas umständliche Trocknungsweise ist nöthig, um die äusserst leicht eintretende Oxydation des Kupferpulvers zu Kupferoxydul zu vermeiden, welche stattfindet, wenn jenes feucht an der Luft liegt. Auch durch Trocknen in einem Wasserstoffstrom kann man den Zweck erreichen.

Der Versuch selbst kann mit Hülfe der von mir vielfach verwendeten, dreiarmigen Kugelröhre, Fig. 187, ausgeführt werden, in deren etwas Sand enthaltende Kugel beide Gase (das Sauerstoffgas aus einem Gasometer) durch einen zweimal durchbohrten Kork eintreten. Die beiden anderen Röhren der Kugel bleiben offen; durch die verticale Röhre lässt man nun etwas Kupferpulver von einem Kartenblatt in die Kugel herabfallen, worauf lebhaftes Erglühen und alsbald unter schwacher Verpuffung die Entzündung des Gasgemenges erfolgt. Durch momentanes Zudrücken des Kautschukschlauchs, welcher das Schwefelwasserstoffgas zuführt, muss sofort die Flamme in der Kugel ausgelöscht werden, damit das Glas nicht springt. Lässt man dann abermals etwas Kupferpulver herabfallen, so findet das Erglühen etc. von Neuem statt u. s. f.

Statt die beschriebene Kugelröhre zu verwenden, kann ich auch empfehlen die beiden Gase durch einen zweimal durchbohrten Kork von unten in eine etwa 3 cm weite und 10 cm lange verticale Glasröhre einzuleiten, Fig. 188. Das Kupferpulver ist dann in ein kleines Beutelchen von Gaze einzuhüllen, welches an einem Drath von oben herunter in die Röhre gesenkt wird. Das Pulver fällt glühend herab und unter Verpuffung entzündet sich der Gasstrom. Zudrücken des den Schwefelwasserstoff zuführenden Kautschukschlauchs bewirkt das Erlöschen der Flamme. Damit sich die Zuleitungsröhren durch das herabfallende Schwefelkupfer nicht verstopfen, ist es rathsam die oberen Röhrenenden etwas umzubiegen, nachdem sie durch den Kork geschoben sind.

Fig. 187.

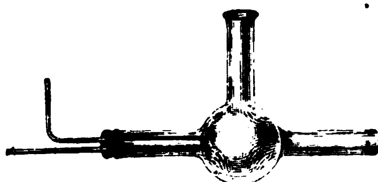
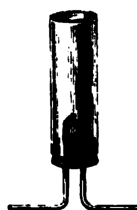


Fig. 188.



Mit Hülfe des knieförmigen Abzugsrohrs, Fig. 4 oder 5, S. 7 resp. 8, lässt sich der Versuch vollkommen geruchlos ausführen. Das Kupferpulver ist dann durch eine trockne Trichterröhre herabzuschütten.

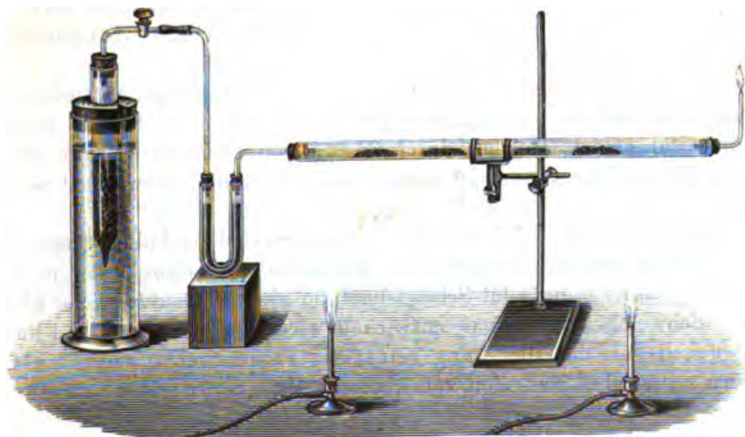
c. Bildung von Metallsulfiden aus Schwefelwasserstoff und Metalloxyden. In eine etwas weite, sogenannte Verbrennungsröhre, Fig. 189 (Röhre von schwerschmelzbarem Glas), bringt man kleine,

wohl von einander gesonderte Häufchen folgender feingepulverter Substanzen: Bleioxyd (gelb), Mennige (roth), Zinkoxyd (weiss), Arsenigsäure-Anhydrid (weiss). Letzteres darf nicht zu dicht am Ende der Röhre liegen, und bildet das letzte Häufchen der Reihe.

Die Röhre wird beiderseits mit durchbohrten Korken geschlossen, von welchen der dem Arsenigsäure-Anhydrid zunächst befindliche eine enge Glasröhre trägt, während durch den anderen Kork mittelst Chlorcalcium wohlgetrocknetes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet werden kann. Zwei Gaslampen hält man bereit, um die Röhre an den betreffenden Stellen erhitzen zu können.

Soweit ist der Apparat vorzurichten; zur Ausführung des Versuchs selbst lässt man einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom in die Verbrennungsröhre eintreten und zündet (nachdem alle Luft ausgetrieben ist) das Gas am anderen Röhrenende an. Alsbald, schon in

Fig. 189.



der Kälte, geht das Bleioxyd und die Mennige in schwarzes Bleisulfid über; durch vorsichtiges Anwärmen der Röhre an den Stellen, wo die Oxyde liegen, befördert man die Reaction und beobachtet, dass sich das Zinkoxyd scheinbar nicht ändert, das Arsenigsäure-Anhydrid (welches seiner Aehnlichkeit mit Metalloxyden wegen hier angeführt wird) sich aber als gelbrothes Arsensulfür verflüchtigt und weiter fort an die kältere Röhrenwand als Sublimat anlegt. Gleichzeitig erlöscht auch die Flamme des brennenden Schwefelwasserstoffgases und es entwickeln sich dichte Wasserdampfwolken; auch an den kälteren Stellen im Innern der Röhre zeigt sich ein Beschlag von Wassertröpfchen.

Die Oxyde sind daher — soweit die Farbenänderung erkennen liess — in Sulfide übergegangen, indem sich gleichzeitig ihr Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffgases zu Wasser vereinigte.

Um vom Geruch des unverbrannten oder brennenden Gases nicht belästigt zu werden, sind die Seite 293 o. angeführten Vorkehrungen zu treffen.

d. Aus Schwefelwasserstoff und unlöslichen Hydroxyden. Diejenigen Metalle, deren Oxyde oder Hydroxyde in Wasser unlöslich sind, bilden meist auch unlösliche Sulfide.

So wird weisses, durch Fällung erhaltenes Bleihydroxyd beim Uebergiessen mit Schwefelwasserstoffwasser in unlösliches, schwarzes Bleisulfid überführt.

e. Bildung von Sulfiden und Hydrosulfiden aus Schwefelwasserstoff und löslichen Hydroxyden. In Wasser lösliche Hydroxyde erzeugen mit Schwefelwasserstoff fast stets auch lösliche Sulfide.

Man leitet Schwefelwasserstoffgas in langsamem Strom zu concentrirter Kali- oder Natronlauge, welche in einem hohen Cylinder enthalten ist, und beobachtet, dass das Gas momentan verschluckt wird und keine Blase — vorausgesetzt, dass das Gas luftfrei ist — bis zur Oberfläche der Flüssigkeit gelangt.

Würde das Einleiten des Gases bis zur vollständigen Sättigung der Lauge fortgesetzt, so enthielte die Flüssigkeit nicht Sulfid, sondern Hydrosulfid gelöst, welches durch Zusatz von ebensoviel Lauge als zu seiner Darstellung verwendet worden war, in Sulfid verwandelt werden kann.

Hydrosulfide zeichnen sich vor den Sulfiden dadurch aus, dass ihre Lösung mit den neutralen Lösungen von schwefelsaurem Zink, Mangan- oder Eisenoxydul Schwefelmetalle niederschlagen, wobei gleichzeitig Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird, wie ein über die Flüssigkeit gehaltener, mit Bleilösung getränkter Papierstreifen zeigt. Sulfide liefern mit solchen neutralen, von überschüssiger Säure freien Salzlösungen keinen Schwefelwasserstoff.

f. Metallsulfide aus Schwefelwasserstoff und Salzlösungen. Aus den Lösungen vieler Schwermetallsalze scheidet Schwefelwasserstoff Schwefelmetall als Niederschlag aus; gleichzeitig wird jedoch die Säure des Salzes in die Flüssigkeit übergehen und das Schwefelmetall kann folglich nur dann niedergeschlagen werden, wenn es durch die fragliche Säure nicht zersetzt und gelöst wird, wenn es also in der sauren Flüssigkeit existiren kann.

Bei einer Reihe von Salzen ist dies nicht der Fall, es werden nur dann Schwefelmetalle aus ihnen gefällt, wenn man durch Zusatz von überschüssiger löslicher Basis (Kali- oder Natronlauge oder Ammoniaklösung etc.) die Säure, welche im Begriffe steht sich abzuscheiden, sofort wieder in neutrales Salz überführt und also ihrer zersetzenden Wirkung auf das entstehende Schwefelmetall hierdurch vorbeugt.

Die Salze des Chroms und des Aluminiums werden bei einer solchen

Behandlung zwar auch zerlegt, die Niederschläge sind aber keine Schwefelmetalle, sondern Hydroxyde.

Die Salze der Alkali-Erdmetalle sowie die der Alkalimetalle werden durch Schwefelwasserstoff unter keiner Bedingung gefällt, die Hydroxyde der genannten Metallgruppen dagegen in Sulfide resp. Hydrosulfide verwandelt (s. oben).

Alles soeben Gesagte lässt sich mit Hülfe des Apparats Fig. 190 demonstriren.

Schwefelwasserstoffgas wird durch ein System von 15 kleinen weithalsigen Pulvergläsern oder Fusscylindern geleitet, welche etwa 3 cm hoch mit den verdünnten Salzlösungen gefüllt, durch gut passende Kautschukstopfen verschlossen sind und in der gezeichneten Weise unter ein-

Fig. 190.



ander in Verbindung stehen. Elf dieser Gläschen sind mit genügend hohen Trichterröhrchen [1]) zu versehen, um späterhin Natronlauge oder Ammoniaklösung eingiessen zu können.

Damit der Versuch rasch beendet ist, darf die Quantität der Salzlösungen nur klein sein. Die Gläschen enthalten der Reihe nach:

1. Schwefelsaures Kupfer. 2. Antimontrichlorid [2]). 3. Zinnchlorür. 4. Zinnchlorid (resp. Zinnchlorid-Ammoniumchlorid). 5. Eisenchlorid [3]). 6. Schwefelsaures Eisenoxydul (frisch bereitet oder Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammonium). Mit einigen Tropfen verdünnter

---

[1]) Damit kein Uebersteigen der Flüssigkeiten durch die Trichter erfolgt, muss jede Trichterröhre des Apparats etwas grösser sein, als die Summe der Höhen sämmtlicher, weiter stromab gelegener Flüssigkeitssäulen. — [2]) Die Aehnlichkeit des Antimons mit den Metallen veranlasst seine Lösung hier den Metallsalzen an die Seite zu stellen. — [3]) Die Schwefelausscheidung in dieser Lösung erlaubt auf die schon oben besprochene Reductionswirkung des Schwefelwasserstoffs hinzuweisen.

Schwefelsäure angesäuert. 7. Schwefelsaures Zink, ebenfalls angesäuert. 8. Manganchlorür oder -sulfat, gleichfalls angesäuert. 9. Salpetersaures Kobaltoxydul, schwach angesäuert. 10. Chromchlorid oder -sulfat. 11. Aluminiumchlorid (eisenfrei; oder Alaunlösung). 12. Chlorcalcium. 13. Chlorkalium. 14. Kalkmilch (frisch angerührt). 15. Kali- oder Natronlauge.

Sobald Schwefelwasserstoffgas in den Apparat gelangt, entstehen in 1, 2, 3 und 4 die betreffenden Niederschläge; in 5 wird die braungelbe Flüssigkeit grünlich und in Folge der Schwefelausscheidung trüb. Man lässt den Gasstrom nun so lange gehen, bis schliesslich die Gasblasen nicht mehr absorbirt werden und auch durch die Flüssigkeit des letzten Glases treten und giesst dann durch die Trichterröhrchen der Gläser 5 bis 11 incl. ein wenig Natronlauge oder besser Ammoniak.

In 5 und 6 entsteht schwarzer Niederschlag von Eisensulfür, in 7 weisser Niederschlag von Schwefelzink; in 8 fällt fleischrothes Schwefelmangan, in 9 schwarzes Cobaltsulfür, in 10 grünes Chromhydroxyd, in 11 weisses Aluminiumhydroxyd zu Boden. Den Inhalt der Gläser 12 und 13 theilt man jeden in zwei Theile und fügt zu dem einen Theil Ammoniak: die Flüssigkeiten bleiben klar (vorausgesetzt, dass das Ammoniak kohlensäurefrei war).

Die Flüssigkeiten der Gläser 14 und 15 sind ebenfalls in zwei Theile zu theilen; je einer derselben ist dann mit Ammoniak oder Natronlauge zu versetzen, wobei keine Veränderung eintritt; dass jedoch in 14 und 15 lösliche Sulfide gebildet worden sind, in 12 und 13 aber nicht, kann dadurch gezeigt werden, dass beim Eingiessen von Eisenchloridlösung zu den nicht mit Ammoniak versetzten Flüssigkeitstheilen aus 12 und 13 keine Fällung eintritt, während in den reservirten Hälften von 14 und 15 sofort schwarze Niederschläge von Eisensulfür entstehen.

Der Einwand, dass in den beiden letzten Gläsern Schwefelwasserstoffgas und Metallhydroxyd vielleicht unverbunden neben einander in der Flüssigkeit gelöst sein könnten, ist dadurch zurückzuweisen, dass man hervorhebt, wie selbst nach dem Austreiben des im Wasser gelösten Schwefelwasserstoffgases durch Erhitzen des Inhalts von 14 und 15 dennoch die Fällung von schwarzem Schwefeleisen eintreten würde.

g. Fällung von Sulfiden der Schwermetalle durch Sulfide der Alkalimetalle. Um die durch Säuren zersetzbaren Sulfide aus den Salzlösungen niederzuschlagen, bedient man sich in der Regel eines bereits fertig gebildeten in Wasser löslichen Schwefelmetalls, wie Natrium-, Kalium-, Ammoniumsulfid etc. Mit den Lösungen von Eisenchlorür, Manganchlorür etc. entstehen die oben beobachteten Niederschläge.

h. Sulfosalze. Die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Sulfide einiger Metalle oder metallähnlicher Elemente (Antimon, Arsen) lösen sich in den in Wasser löslichen Sulfiden auf und bilden mit diesen krystallisirbare Verbindungen, sogenannte Sulfosalze.

Zinnsulfür, Zinnsulfid, Antimon- und Arsensulfür und -sulfid lösen sich leicht in Schwefelkalium oder Schwefelammonium. Gold- und Platinsulfür nur schwierig. Durch Säuren, z. B. verdünnte Schwefelsäure, werden die Sulfosalze zersetzt, indem sich Zinn-, Antimon- etc. sulfür ausscheidet, Schwefelwasserstoffgas entwickelt und das schwefelsaure Salz des ursprünglich als lösliches Sulfid vorhandenen Metalls (K, Na etc.) in Lösung bleibt.

Durch Zusammenschmelzen vieler Metallsulfide oder Metalloxyde mit Schwefel und kohlensaurem Kalium oder Natrium entstehen gleichfalls Sulfosalze, d. h. Doppelverbindungen von Schwefelkalium resp. -natrium mit den Sulfiden vieler anderen Metalle. Die Darstellung dieser Schwefelsalze ist für Vorlesungszwecke zu zeitraubend.

6. Eigenschaften der Metallsulfide.

a. Metallsulfide und Säuren. Die durch Säuren zersetzbaren Schwefelmetalle liefern bei dieser Zersetzung Schwefelwasserstoffgas. Hierauf beruht die Darstellung dieses Gases aus Schwefeleisen und verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Kobalt- und Nickelsulfid werden zwar aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, die durch Schwefelammonium präcipitirten Schwefelverbindungen dieser Metalle lösen sich jedoch nicht mehr in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure.

Der Beweis kann mit den bei obigem Versuch erhaltenen Niederschlägen geführt werden. Die Schwefelmetalle in 5, 6, 7 und 8 lösen sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, der Niederschlag in 9 bleibt unverändert.

Durch rauchende Salpetersäure werden die Schwefelmetalle oxydirt, indem sich Schwefelsäure bildet und das Metall je nach seiner Natur als unlösliches Oxyd (so bei Zinnsulfid), als unlösliches Salz (bei Bleisulfid) zurückbleibt oder als lösliches Salz von dem Wasser der Säure aufgenommen wird (Kupfersulfid).

Königswasser verhält sich in vielen Fällen ähnlich der Salpetersäure.

b. Metallsulfide und Wasserstoff. Viele Schwefelmetalle werden in der Glühhitze von Wasserstoffgas zerlegt, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Entweder hinterbleibt Metall (bei Schwefelsilber, Zinnober z. B.) oder ein niederes Sulfür (bei Kupfersulfid). Die Ausführung der betreffenden Versuche siehe bei Bildungsweise des Schwefelwasserstoffs, Seite 282, b.

c. Metallsulfide und Sauerstoff. Bei Luftzutritt erhitzt nehmen die Schwefelmetalle Sauerstoff auf, und je nach der Natur des Metalls und der herrschenden Temperatur entsteht ein schwefelsaures Salz oder es hinterbleibt Oxyd, resp. Metall, während Schwefligsäure-

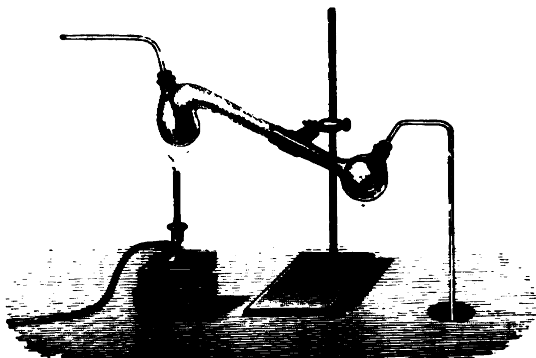
Anhydrid sich verflüchtigt. Die Sulfide edler Metalle hinterlassen unoxydirtes Metall.

Bei feinzertheilten oder in Wasser löslichen Schwefelmetallen findet die Oxydation auch schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft statt. In diesem Fall bildet sich meist unterschwefligsaures Salz. Die Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelammonium oxydiren sich in dieser Weise schon bei kurzem Stehen an der Luft und der gleichzeitig ausgeschiedene Schwefel löst sich in noch vorhandenem Sulfid auf und verursacht so in Folge der Bildung höherer Sulfide das Gelbwerden der Flüssigkeit.

α. Die Oxydation der als Mineralien in der Natur vorkommenden Sulfide durch Erhitzen bei Luftzutritt, das Rösten, ist eine der wichtigsten Operationen in den Hüttenwerken. Im Kleinen kann man das Rösten des Schwefelbleis z. B. leicht dadurch zeigen, dass man durch Fällung dargestelltes Schwefelblei oder feingepulverten Bleiglanz in einer Kugelröhre von schwerschmelzbarem Glas zum Glühen erhitzt und einen langsamen Strom von getrockneter Luft oder besser von getrocknetem Sauerstoffgas durch die Röhre leitet.

Das Auftreten von Schwefligsäure-Anhydrid lässt sich durch Lakmuspapier am offenen Ende der Kugelröhre erkennen, während man auch

Fig. 191.



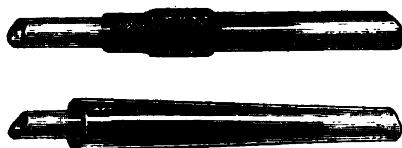
die Bildung von gelbem Bleioxyd und weissem Bleisulfat an der Farbenänderung des geschmolzenen Kugelinhalts beobachten kann. Bleiglanz erglüht weniger heftig im Sauerstoffstrome als durch Fällung erhaltenes Sulfid und liefert vorzugsweise Bleisulfat.

β. Dass die Sulfide edler Metalle kein Oxyd, sondern Metall beim Rösten hinterlassen, lässt sich in folgender Weise experimentell darthun.

In einer kleinen, mit tubulirter Vorlage versehenen Retorte, Fig. 191, wird feingepulverter Zinnober durch eine nicht rauschende Gaslampe ohne

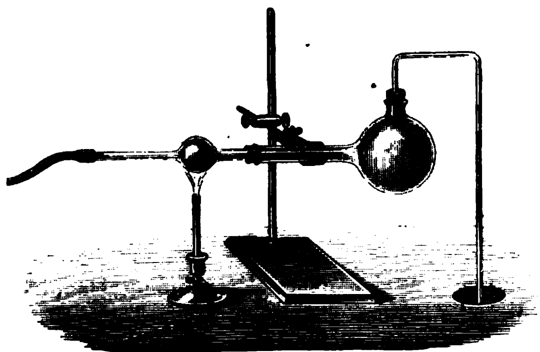
Drahtnetz vorsichtig erhitzt, während ein langsamer Strom von getrocknetem Sauerstoffgas (dieses wirkt rascher als Luft) durch den Tubus der Retorte bis dicht auf den Zinnober geleitet wird. Letzterer entzündet sich und sein Schwefel verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefligsäure-Anhydrid, welches beim Austritt aus dem Apparat durch einen Streifen blauen Lakmuspapiers zu charakterisiren ist. Das Quecksilber oxydirt sich dagen fast gar nicht, sondern verdampft als Metall und verdichtet sich grösstentheils im Retortenhals zu kleinen Kügelchen, welche anfangs als grauer Beschlag [1]) erscheinen, später aber zusammenfliessen und in die Vorlage herabrinnen. Hat man, wie erwähnt, das Austreten von Schwefligsäure-Anhydrid durch den Lakmusstreifen charakterisirt, so dürfte es angezeigt sein, speciell der schädlichen Quecksilberdämpfe wegen, die aus der Vorlage austretenden Gase und Dämpfe durch eine Glasröhre in den Abzug oder in ein mit Wasser gefülltes Gefäss zu leiten; in letzterem Falle muss der Retortenhals luftdicht in die Vorlage eingepasst sein, etwa durch Ueberstreifen eines weiten, kurzen Kautschukschlauchs, Fig. 192.

Fig. 192.



Beim Erhitzen einer mit trockner Substanz gefüllten Retorte muss stets sehr langsam angewärmt werden, wobei der Gasflamme durch Zudrehen der Luftöffnung eine schwach leuchtende Spitze zu ertheilen ist. Da nichtsdestoweniger die

Fig. 193.



Retorten mitunter springen, so halte man eine zweite, in die Vorlage passende, zur Reserve bereit. Mehr Sicherheit gegen das Zerspringen

1) Der mit Hülfe einer Loupe leicht als aus lauter Metallkügelchen bestehend erkannt werden kann.

bietet eine schwerschmelzbare Kugelröhre mit recht grosser Kugel; sie ist an Stelle der Retorte in den Hals der Vorlage einzuschieben, Fig. 193.

Durch Fällung dargestelltes und getrocknetes Schwefelsilber erglüht lebhaft beim Erhitzen in einer von Sauerstoffgas durchströmten Kugelröhre, wobei Schwefligsäure-Anhydrid entweicht (kenntlich durch die Eigenschaft blaues Lakmuspapier intensiv zu röthen) und weisses, schwammartiges Silber zurückbleibt, welches beim Reiben im Achatmörser Metallglanz annimmt.

d. Metallsulfide und manche Oxydationsmittel in der Glühhitze. Werden Schwefelmetalle als feines trocknes Pulver in geschmolzenen und stark erhitzen Salpeter oder schmelzendes chlorsaures Kalium gestreut, so erfolgt die Oxydation oft mit grosser Heftigkeit und es wird stets aller Schwefel in Schwefelsäure überführt, welche mit dem Kalium schwefelsaures Salz bildet. Die Reaction ist häufig (bei Schwefelantimon, Schwefelarsen z. B.) mit lebhaftem Erglühen oder Verpuffen begleitet und lässt sich leicht in der Weise ausführen, dass man Salpeter oder chlorsaures Kalium in einem trocknen mit der Zange gehaltenen Reagenzrohr über die Schmelztemperatur erhitzt und mit Hülfe eines Kartenblatts trocknes gepulvertes Schwefelantimon oder -arsen einstreut.

Schwefelkalium verursacht, wenn es mit Salpeter gemengt erhitzt wird, schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur eine so heftige Explosion, dass selbst bei ganz geringer Quantität jener Mischung und beim Erhitzen im offenen Eisenlöffel ein betäubender Knall entsteht.

Zur Herstellung eines solchen „Knallpulvers" bedarf man kein fertiges Schwefelkalium, sondern benutzt eine frisch bereitete Mischung von 1 Thl. vollkommen trocknem, kohlensaurem Kalium, 1 Thl. Schwefelblumen und 3 Thln. feingepulvertem Kalisalpeter. Die abgewogenen Substanzen werden innig gemengt und in wohl verschlossenem Glase zum Gebrauch aufbewahrt. Das Erhitzen lässt sich am besten in einem eisernen Löffel ausführen, dessen Stiel durch einen angebundenen Holzstab auf etwa 0·5 m Länge gebracht wurde.

Eine Messerspitze des frisch bereiteten Knallpulvers wird nun in dem Löffel über der Gasflamme anfangs gelinde erwärmt, damit die Schwefelleberbildung vor sich gehen kann, dann aber plötzlich stärker erhitzt. Bei der Verpuffung fliegen mitunter Theile der erglühenden Masse weit umher, besonders wenn das Gemenge nicht vollkommen wasserfrei war.

e. Metallsulfide und die Haloide. Die meisten Metallsulfide werden durch Chlor, Brom oder Jod bei höherer Temperatur zerlegt; es entstehen Haloidmetalle und bei Ueberschuss der Haloide verbindet sich auch der Schwefel mit Letzteren.

α. Schwefeleisen im Chlorstrom. Chlorgas wird durch eine recht weite, zweikugelige Röhre von schwerschmelzbarem Glase geleitet, in deren erster Kugel sich etwas gepulvertes Schwefeleisen befindet. Das andere Ende der Röhre führt den Gasstrom in eine Vorlage, analog der Fig. 193, und von da dem Abzug zu. Das Schwefeleisen wird nun durch eine kräftige Flamme zum Glühen erhitzt, wobei alsbald Schwefelblumen sublimiren und zum Theil in Chlorschwefel verwandelt werden, welcher sich in der Vorlage ansammelt. Das entstehende Eisenchlorid ist weniger flüchtig und gelangt meist nur bis in die zweite Kugel. Der braunrothe Dampf verdichtet sich hier zu kleinen, schwarzgrau metallglänzenden Kryställchen, welche sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösen. Oft sieht man innerhalb der ersten Kugel bei Wegnahme der Gaslampe eine langgestreckte gelbe Flamme, die aber zu lichtschwach ist, um auf weitere Entfernung beobachtet werden zu können.

Wird der Versuch etwas lange fortgesetzt, so kann leicht ein Verstopfen der Kugelröhre durch die Sublimationsproducte eintreten, was Uebersteigen der Säure im Chlorentwickelungskolben durch das Trichterrohr desselben zur Folge hat. Man unterbreche daher rechtzeitig den Versuch; übrigens lässt sich derselbe auch sehr gut mit einer weiten Verbrennungsröhre anstellen, welche von Chlor durchströmt und im Lampenofen zum starken Glühen erhitzt wird. Ueber dem kleinkörnigen Schwefeleisen muss ein freier Kanal durch Aufklopfen der Röhre hergestellt worden sein, um den Gasen den Durchgang zu gestatten.

β. Chlorwasser oxydirt viele Schwefelmetalle und bildet Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, welche oft mit dem Metall zu Salzen zusammentreten.

Schwarzes, durch Fällung gewonnenes Schwefelblei wird beim Uebergiessen mit starkem Chlorwasser weiss, indem schwefelsaures Blei (und Chlorblei) gebildet wird.

Schwefelkaliumlösung im Kölbchen oder Reagenzröhrchen mit viel starkem Chlorwasser gekocht giebt eine Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Schwefels mit Chlorbarium die Reaction auf Schwefelsäure zeigt.

Wird nur wenig Chlorwasser zugefügt, so scheidet sich ein Theil des Schwefels ab, welcher sich beim Erwärmen der noch Alkalimonosulfid enthaltenden Flüssigkeit, in dieser auflöst und sie in Folge der Bildung von Polysulfiden gelb färbt (siehe unten).

f. Lösliche Metallsulfide und Nitroprussidnatrium. Da Nitroprussidnatrium ein wichtiges Reagenz auf lösliche Schwefelmetalle ist, so wird man trotz seines organischen Charakters vielleicht auch an dieser Stelle die Reaction zu zeigen für gut finden.

In ein mit destillirtem Wasser gefülltes, grosses Becherglas giesst man einige Tropfen einer Schwefelkalium, -natrium oder -ammoniumlösung und dann ganz wenig gelöstes Nitroprussidnatrium. Es erfolgt eine tief blauviolette Färbung der ganzen Flüssigkeit.

g. Addition von Schwefel zu Metallsulfiden. Die Sulfide der Alkalimetalle nehmen, wenn ihre Lösung mit Schwefel gekocht oder digerirt wird, noch sehr viel des letzteren auf und gehen schliesslich in Pentasulfide über.

α. Man erwärmt z. B. die Lösung von (farblosem) Kalium-, Natrium- oder Ammoniummonosulfid in einem Glaskolben einige Augenblicke mit Schwefelblumen und filtrirt die Flüssigkeit; sie besitzt eine dunkelgelbe Farbe.

β. Wird wenig Chlorwasser zu der ungefärbten Lösung von Einfachschwefelkalium etc. gefügt, so entsteht gleichfalls Fünffachschwefelmetall neben Chlormetall: $5\,K_2S + 8\,Cl = 8\,KCl + K_2S_5$. Zuerst findet Schwefelausscheidung statt, beim Erwärmen erhält man eine klare tiefgelbe Flüssigkeit.

Die Polysulfide zeichnen sich vor den Einfachschwefelmetallen durch die gelbe Farbe ihrer Lösung aus und ferner dadurch, dass Säuren (verdünnte Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure etc.) aus Polysulfidlösungen Schwefelmilch abscheiden unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, während Monosulfide bei gleicher Behandlung nur diese Gasentwickelung zeigen, ohne dass auch Schwefel niedergeschlagen wird.

Da selbst frisch bereitete, jedenfalls aber länger aufbewahrte Lösung von Kalium- oder Ammoniummonosulfid mit Säuren Schwefel ausscheidet in Folge eines Gehaltes an Polysulfid, so empfiehlt es sich, solche mehr oder weniger gelb gewordene Lösungen einige Stunden [1]) mit blanken Kupferdrehspähnen zu digeriren, wodurch der additionelle Schwefel gebunden und die Flüssigkeit farblos wird. Ist die Lösung des Schwefelmetalls schon so lange der Luft ausgesetzt gewesen, dass sie grössere Mengen von Hyposulfit enthält, so nützt die Digestion mit Kupfer nur wenig und die Schwefelabscheidung bei Säurezusatz ist dann eine Folge der Zersetzung des Hyposulfits.

§. 10.

Wasserstoffsupersulfid, H_2S_2.

1. Darstellung.

Man bedarf einer concentrirten Mehrfachschwefelmetall enthaltenden Flüssigkeit, welche sehr gut auf folgende Weise erhalten werden kann.

80 g trockner gelöschter Kalk werden mit 80 g Schwefelblumen und 1300 cbcm destillirtem Wasser unter öfterem Umrühren 1 Stunde lang in einer Porcellanschale gekocht. Die braungelbe Flüssigkeit lässt man durch Absetzen klar werden und giesst sie soviel als möglich vom unlöslichen Niederschlag ab in ein Messgefäss.

---

1) Bei allzulangem Verweilen des Kupfers in der Flüssigkeit löst diese etwas Schwefelkupfer, wodurch die Reactionen unrein ausfallen.

2 Vol. concentrirte rohe Salzsäure werden mit 1 Vol. Wasser vermischt und von der so verdünnten Säure ein Volumen, welches halb so gross ist als die gewonnene Schwefelcalciumlösung, in einen grossen Scheidetrichter gegossen, worauf man dann die gelbe Flüssigkeit auf einmal unter Umrühren dazugiesst. Nach 5 Minuten hat sich das meiste Wasserstoffsupersulfid als gelbes Oel am Boden des Trichters gesammelt und kann vorsichtig abgelassen werden. Die so erhaltene Quantität reicht vollständig aus, um in einer Röhre von den unten angegebenen Dimensionen eine reichliche Menge flüssigen Schwefelwasserstoffs gewinnen zu lassen.

In einem Glasrohr gleichzeitig mit trocknem Chlorcalcium eingeschmolzen hält sich das Supersulfid unverändert, dagegen kann die allmälige Zersetzung des feuchten Wasserstoffsupersulfids in einer eingeschmolzenen Röhre zur Darstellung flüssigen Schwefelwasserstoffs benutzt werden.

2. Selbstzersetzung des Wasserstoffhypersulfids; Bildung von flüssigem Schwefelwasserstoff.

Zu diesem Zweck muss eine Woche, ehe das Präparat vorgezeigt werden soll, möglichst reines, aber nicht vollkommen trocknes Wasserstoffsupersulfid dargestellt werden. Ein starkes, knieförmig gebogenes Glasrohr von 1·5 bis 2 cm Weite und 35 cm Totallänge, dessen eines Ende gut und gleichmässig dick in der Wandstärke zugeschmolzen ist, wird andererseits trichterartig (aber nicht zu eng) ausgezogen, wie Fig. 194 zeigt. Es ist daraufzu achten, dass der conische Theil zunächst dem Knie starke Glaswand behält und nicht durch die Verjüngung auch bedeutend dünner wird. Durch den Trichter *ab* giesst man soviel Wasserstoffsupersulfid in die Röhre, dass diese etwa 6 bis 8 cm weit gefüllt ist und kühlt den geschlossenen Schenkel gut ab, während man den Trichter abschmilzt. Der so gefüllte Apparat wird nun einige Tage lang, mit einem Tuche bedeckt, an einem sicheren Platze ruhig stehen gelassen.

Fig. 194.



Allmälig zersetzt sich das Wasserstoffsupersulfid, wird teigig und es scheiden sich Schwefelkrystalle ab; nach 4 bis 6 Tagen ist dieser Process in der Regel beendigt. So oft man nun das andere Ende (*c*) in eine Kältemischung von gestossenem Eis und Kochsalz taucht, so verdichtet sich der unter starkem Druck stehende Schwefelwasserstoff in dem abgekühlten Schenkel zu einer wasserhellen, leichtbeweglichen Flüssigkeit.

Wenn auch gute Glasröhren einen enormen Druck auszuhalten vermögen, so gebietet doch die Klugkeit, bei der Handhabung der gefüllten

Röhre mit der nöthigen Vorsicht zu Werk zu gehen. Man hüte sich die Röhre an harte Gegenstände fest anzustossen und umwickle beim Einbringen in die Kältemischung den nicht eingetauchten Theil mit einem starken Tuch. In Folge des Temperaturwechsels soll es sich manchmal ereignen, dass die unter starkem Druck stehende Röhre springt und dabei mit grosser Gewalt zerschmettert wird. Keinenfalls sollte die Röhre unter den Zuhörern herumgegeben werden.

§. 11.

Schwefelchlorür, SCl.

Diese Verbindung wird erhalten durch Ueberleiten von getrocknetem Chlorgas über erhitzten, überschüssigen Schwefel.

Fig. 195 zeigt die Anordnung des zu verwendenden Apparats. Im Kolben *A* wird ein langsamer Chlorstrom entwickelt, welcher zunächst die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche *B* und dann die etwas

Fig. 195.



lange Chlorcalciumröhre zu passiren hat. In der kleinen Retorte *D* befinden sich Schwefelblumen, welche durch die untergestellte Lampe stark erhitzt werden. Das Chlorgas muss bis dicht auf den Schwefel herabgeleitet werden. Das sich bildende Schwefelchlorür destillirt in die gut abgekühlte Vorlage *E* über, während das überschüssige Chlor durch eine Röhre, welche in dem Tubulus der Vorlage befestigt ist, dem Abzug zugeleitet wird.

Die Operation ist zu unterbrechen, ehe aller Schwefel verschwunden ist. Das Destillationsproduct bildet eine rauchende rothgelbe Flüssig-

keit, die aus Schwefelchlorür besteht, in welchem noch etwas freier

Fig. 196.

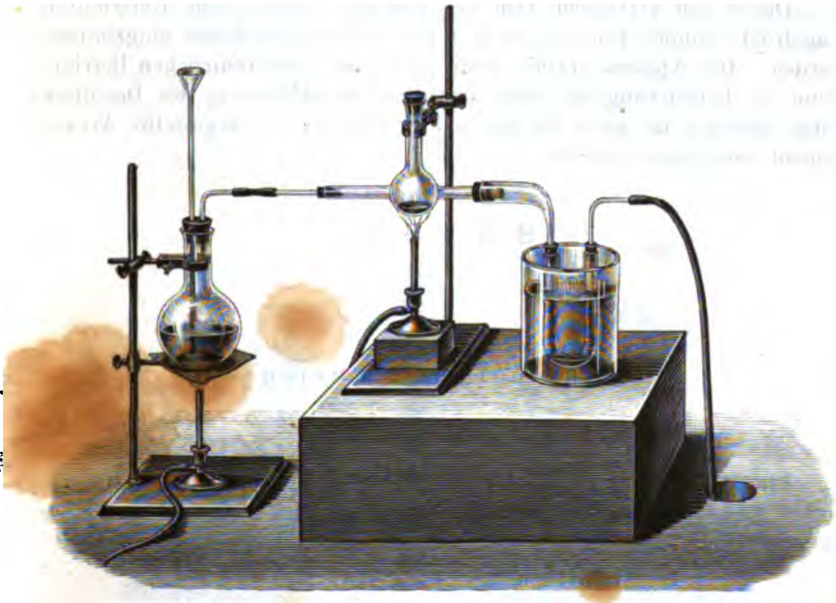


Fig. 197.



Schwefel gelöst ist. Erst durch wiederholte Destillation könnte hieraus reines Schwefelchlorür gewonnen werden.

Will man nur die Bildung des Chlorschwefels zeigen, so bedarf es nicht des beschriebenen complicirten Apparats, wie solcher zur Darstellung etwas grösserer Mengen jenes Products nöthig ist.

Es genügt dann eine etwas Schwefel enthaltende einfache oder besser eine dreiarmige Kugelröhre, durch welche Chlorgas geleitet wird, Fig. 196. Die austretenden Dämpfe gelangen in eine durch Wasser abgekühlte U-Röhre, in welcher sich sehr

bald dicke Tropfen einer bräunlichgelben ölartigen Flüssigkeit, dem Chlorschwefel, verdichten.

Durch den verticalen Arm der von mir empfohlenen dreiarmigen Kugelröhre können von Zeit zu Zeit neue Schwefelstückchen eingebracht werden. Der Apparat erlaubt somit auch einen continuirlichen Betrieb, wenn für Erneuerung des Kühlwassers und für Ablassung des Destillats Sorge getragen ist, wozu ich das in Fig. 197 (a. v. S.) dargestellte Arrangement vorschlagen möchte.

Selen.

§. 1.

Eigenschaften des Selens.

1. Verbrennung in der Luft.

Ein Stückchen Selen erhitzt man auf einem kleinen Porcellantiegeldeckel und entzündet es. Die Verbrennung erfolgt mit schön blauer Flamme.

2. Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure.

Fein gepulvertes Selen wird in einem Reagenzröhrchen mit rauchender Schwefelsäure übergossen und ziemlich stark erhitzt. Das Selen löst sich unter partieller Zersetzung der Schwefelsäure (es wird Schwefligsäure-Anhydrid entwickelt) und man erhält eine grüne Flüssigkeit, welche beim langsamen Eingiessen in kaltes Wasser (Vorsicht wegen der eintretenden Erhitzung, welche Wegspritzen der Säure verursachen kann!) unter Abscheidung von rothem, pulverigem Selen entfärbt wird.

Das aus Lösungen gefällte und darum feinzertheilte Selen besitzt stets eine rothe Farbe, sintert aber beim Erhitzen unter der Flüssigkeit bis nahe auf 100⁰ zu einem schwarzrothen Kuchen zusammen.

§. 2.

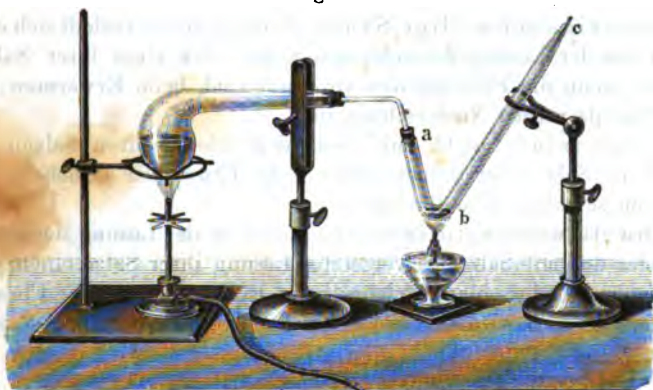
Selenigsäure-Anhydrid, SeO_2.

1. Darstellung.

a. In ein knieförmig gebogenes bei *c* zur weiten Spitze ausgezogenes Glasrohr, Fig. 198, bringt man ein erbsengrosses Stückchen Selen und leitet wohlgetrocknetes Sauerstoffgas in schwachem Strom durch die Röhre. Steht ein mit Sauerstoffgas gefüllter Gasometer zur Verfügung, so bedient man sich natürlich desselben, anderenfalls entwickelt man

das Gas aus chlorsaurem Kalium und Braunstein in einem Kölbchen oder Retörtchen. Man beachte besonders im letzteren Fall, dass bei *c* später keine Verstopfung durch Selenigsäure-Anhydrid eintritt, da sonst leicht Explosion der Sauerstoffretorte stattfinden kann. Ist die Knieröhre mit Sauerstoff gefüllt, so wird das Selen vorsichtig erhitzt, bis es sich entzündet und in dem schwachen Gasstrom fortbrennt, aber auch dann ist es gut, das Erhitzen von Aussen noch fortzusetzen. Der Dampf des entstehenden Selenigsäure-Anhydrids verdichtet sich in dem Schenkel *bc* der

Fig. 198.



Röhre zu Krystallnadeln, welche durch unverbrannt sublimirtes Selen röthlich gefärbt sind.

b. Besser noch als dieser herkömmliche Apparat eignet sich die Kugelröhre Fig. 196, S. 307 oder irgend eine einkugelige, recht weite Röhre zu diesem Versuch, deren eines Ende mittelst Kork- oder Kautschukverschluss in eine wenigstens 10 cm Durchmesser besitzende Glaskugel reicht (s. Fig. 193, S. 301). Der andere Tubulus dieser Kugel ist gleichfalls mit Kork und nicht zu enger Glaröhre versehen, um der Luft etc. den Ausgang zu gestatten. Die Innenwand der grossen Kugel überzieht sich mit dem Verbrennungsproduct, welches hierbei nicht, wie beim oben beschriebenen Apparat, grösstentheils vom Luftzug weggerissen wird. Ein Verstopfen der Austrittsröhre ist hier nicht zu befürchten. Auch wenn das Selen sich entzündet hat, setze man das Erhitzen der Kugel noch fort.

Um eine etwas grössere Menge Selenigsäure-Anhydrid zu gewinnen, wirft man von Zeit zu Zeit ein neues Selenstückchen durch den alsbald wieder zu verkorkenden verticalen Arm in die Kugelröhre, sobald das vorher eingebrachte völlig verbrannt ist.

Zur Darstellung reinen, weissen Selenigsäure-Anhydrids wurde empfohlen, das Sauerstoffgas zuvor mit Ozon zu beladen, indem man Ersteres durch ein Gefäss passiren lässt, welches trocknes übermangansaures Kalium und concentrirte Schwefelsäure gemischt enthält.

2. Farbe des Dampfes.

Um die gelbgrüne Farbe des dampfförmigen Selenigsäure-Anhydrids zu zeigen, erhitzt man eine Messerspitze voll davon in einem trocknen Reagenzröhrchen und hält ein weisses Papierblatt hinter dasselbe. Im kälteren Theil des Röhrchens legen sich prächtig glänzende Krystallnadeln von Selenigsäure-Anhydrid an.

3. Reactionen der selenigen Säure und ihrer Salze.

Wässerige schweflige Säure (Zinnchlorür verhält sich ebenso) scheidet aus der Lösung der selenigen Säure oder eines ihrer Salze sofort, oder wenn die Flüssigkeiten verdünnt sind, beim Erwärmen, amorphes Selen als rothen Niederschlag aus.

Chlorbarium giebt mit neutralen selenigsauren Salzen einen weissen, in Salz- oder Salpetersäure beim Erwärmen löslichen Niederschlag von selenigsaurem Barium.

Schwefelwasserstoffwasser erzeugt in der Lösung der selenigen Säure oder der mit Salzsäure versetzten Lösung ihrer Salze einen gelben, opalisirenden Niederschlag, welcher beim Erhitzen unter der Flüssigkeit etwas dunkler gelb wird und Schwefelselen, wohl in unreinem Zustande, enthält.

§. 3.

Selensäure, SeO_4H_2.

1. Bildung.

Selenigsäure-Anhydrid wird mit Chlorwasser übergossen, welches hierdurch alsbald Farbe und Geruch verliert; wurde soviel Chlorwasser zugefügt, dass dasselbe nach dem Umschütteln noch vorwaltet, so ist die Oxydation vollständig erfolgt. Durch Erhitzen treibt man das überschüssige Chlor aus und stellt mit der Flüssigkeit die nachfolgend erwähnten Reactionen der Selensäure an, um hierdurch den stattgehabten Uebergang zu charakterisiren.

2. Reactionen der Selensäure und ihrer Salze.

Die Säure sowie die Lösung ihrer Salze entwickelt beim Kochen mit concentrirter Salzsäure Chlor; war die Flüssigkeit durch Indigo vorher blau gefärbt, so bleicht sie sich beim Erhitzen. Da hierbei Reduction zu seleniger Säure eintritt, so schlägt wässerige schweflige Säure, wenn das Chlor zuvor durch Kochen verjagt ist, rothes Selen nieder.

Chlorbarium erzeugt in der Lösung der Selensäure und ihrer Salze einen weissen Niederschlag von selensaurem Barium, welcher in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist.

Flammenreaction des Selens und seiner Verbindungen. An einem Platindrath oder Asbestfaden bringt man etwas Selen oder Selenigsäure-Anhydrid in die Oxydationsflamme des Bunsen'schen Gasbrenners, welche hierdurch intensiv kornblumenblau gefärbt wird.

Nun vermindert man den Gas- und Luftzutritt der Gaslampe so, dass deren kleine Flamme gerade eine leuchtende Spitze zeigt, bringt nochmals etwas selenige Säure in die Flamme und hält gleichzeitig eine Porcellanschale dicht über dieselbe. Es entsteht ein ziegelrother Beschlag von reducirtem und sublimirtem Selen.

Phosphor.

§. 1.

Handhabung und Eigenschaften des gelben Phosphors.

1. Um das wachsartige Aussehen des gewöhnlichen Phosphors zeigen zu können, ist man oft genöthigt, die durch längeres Aufbewahren weiss oder bräunlich gewordenen Phosphorstangen umzuschmelzen. Sollten dieselben durch das Licht stark braunroth geworden sein, so ist es erforderlich die Phosphorstücke zunächst in eine Schale mit heissem Wasser zu bringen, welchem man etwas Salpetersäure zugefügt hat. Die geschmolzene Masse wird öfter mit einem Glasstab umgerührt, bis der Phosphor in Folge der eintretenden gelinden Oxydation seine gelblichweisse Farbe wieder erlangt hat.

Das Formen der Phosphorstangen kann am bequemsten mit Hülfe der Wasserluftpumpe oder einer sonstigen Saugvorrichtung ausgeführt werden. Die je nach der Dicke der zu erzeugenden Stangen verschieden weit zu wählende Glasröhre, Fig. 199 (a. f. S.), wird mit dem einen Ende in den unter heissem Wasser befindlichen flüssigen Phosphor getaucht, während man das andere Ende durch einen mit Quetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauch mit dem Saugapparat verbindet.

Durch momentanes Oeffnen des Quetschhahns lässt man eine beliebig hohe Säule des flüssigen Phosphors in die Röhre saugen, schliesst dann den Hahn wieder und taucht die Röhre in ein genügend hohes Gefäss mit kaltem Wasser.

Ist der Phosphor erstarrt, so wird der Kautschukschlauch abgenommen und die Phosphorstange mit Hülfe eines langen Glasstabs herausgestossen.

In dieser Weise kann man in kurzer Zeit eine ziemliche Quantität beliebig grosser Phosphorstangen herstellen.

Im Falle keine Wasserluftpumpe zur Verfügung steht, kann man sich eines gewöhnlichen Aspirators oder auch wohl eines Kautschukbeutels bedienen. Das Saugen mit dem Munde darf in keinem Fall direct an der Röhre geschehen, jedenfalls schalte man eine mit

kaltem Wasser gefüllte Flasche, Fig. 200, ein, welche den durch Zufall etwa zu hoch aufgesaugten Phosphor aufnehmen kann, ohne dass derselbe in den Mund gelangt.

Fig. 199.

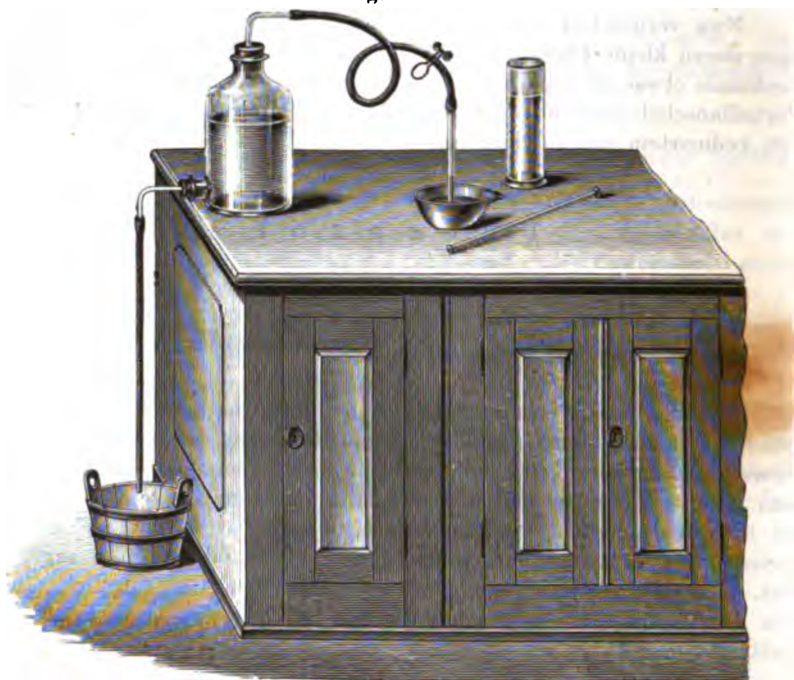


Fig. 200.



Zu vielen mit Phosphor auszuführenden Experimenten bedarf man desselben in etwa erbsengrossen Stückchen. Da das Zerschneiden der

Phosphorstangen stets eine unangenehme Arbeit ist, bei welcher der leichten Entzündlichkeit des Phosphors halber *Vorsicht* nicht dringend genug angerathen werden kann, so empfiehlt es sich, im Voraus eine grössere Menge solcher Stückchen in der Weise herzustellen, dass man mit einem kleinen Metalllöffelchen, dessen Höhlung die gewünschte Grösse besitzt, etwas unter heissem Wasser geschmolzenen Phosphor schöpft, doch so, dass noch eine dünne Wasserschicht oben aufschwimmt, und dann das Löffelchen sammt Inhalt in eine daneben stehende Porcellanschale mit kaltem Wasser umkehrt. Der ausfliessende *Phosphortropfen* erstarrt sofort, und wird, im Falle er am Löffel hängen bleibt, mit einem Drathe losgestossen.

Auch so kann zweckmässig verfahren werden, dass man den Phosphor unter heissem Wasser schmilzt und eine federkielweite Glasröhre, deren oberes Ende mit dem Zeigefinger verschlossen ist, in den flüssigen Phosphor taucht. Wird dann der Finger oben weggezogen, so steigt soviel Phosphor in die Röhre, als der Höhe der Flüssigkeit aussen entspricht. Durch Vermindern der Phosphorschicht, weniger tiefes Eintauchen oder früheres Verschliessen der Röhre mit dem Finger, kann man Phosphorstückchen von beliebiger Grösse erzielen. Die oben mit dem Finger wiederum verschlossene Röhre wird dann herausgehoben und in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schale getaucht. Mittelst eines Drathes stösst man das Phosphorstückchen heraus.

Diese Operation liefert in wenigen Minuten soviel Phosphorstückchen, dass man für Jahre hinaus genügenden Vorrath besitzt.

Zerschneiden des Phosphors. Sollte man dennoch vorkommenden Falls genöthigt sein, Phosphorstücke zu [redacted] dies, wenn möglich, unter Wasser in einer flachen Porcellanschale auszuführen. Mindestens fasse man den mit der Pincette aus dem Wasser genommenen Phosphor nicht unmittelbar mit den Fingern, sondern bedecke ihn zunächst mit einem *nassen* Lappen oder mehrfach zusammengelegten nassem Filtrirpapier. Dann ist auch zu beachten, dass man beim Zerschneiden ausserhalb des Wassers mit dem Messer möglichst wenig Reibung verursacht, und die gewünschten kleineren Stückchen mehr absprengt, statt das Messer sägend hin und her zu ziehen. Stets ist bei Versuchen mit Phosphor eine *mit Wasser gefüllte Porcellanschale* bereit zu stellen, um event. den brennenden Phosphor in dieselbe tauchen zu können. Da beim Zerschneiden der Phosphorstangen oft Stückchen wegfliegen, so ist auch hierauf zu achten. Brennender Phosphor wird immer durch Aufgiessen von Wasser gelöscht, nicht durch Ueberdecken von Schalen etc., welche die Luft doch nicht genügend abhalten können.

Das *Aufbewahren des Phosphors* geschieht in fest stehenden Stöpselgläsern, welche soweit mit Wasser gefüllt sein müssen, dass der Phosphor aufs Vollständigste davon bedeckt ist. Wegen der Veränderung, welche der Phosphor am Lichte erfährt, sind die ihn enthaltenden Gläser in einem dunklen Schranke aufzustellen. Grössere Mengen von Phosphor

bewahrt man unter Wasser in Krügen aus Steinzeug auf, welchen ein sicherer Ort im Keller anzuweisen ist.

Phosphorbrandwunden. Nicht bloss der leichten Entzündlichkeit, sondern auch seiner giftigen Wirkungen wegen ist der Phosphor zu fürchten, und es mag hier wohl am Platze sein, der zwar allbekannten, aber oft unterschätzten Gefährlichkeit der Phosphorbrandwunden zu gedenken. Sobald ein noch so kleines Partikelchen brennenden Phosphors auf die Haut gelangt, so brennt es sich in einem Moment überraschend tief ein und erzeugt eine oft schwer heilende Wunde, welche nach der Verharschung mitunter [1]) noch lange Zeit eine tiefe bläuliche Narbe hinterlässt, und es vergeht kein Jahr, in welchem nicht Todesfälle in Folge von scheinbar ganz unbedeutenden Brandwunden zu registriren wären, die von abgesprungenen Phosphorköpfchen der gewöhnlichen Zündhölzer verursacht worden waren.

Es ist hier nicht der Ort, die eigenthümlichen Symptome, welche die Phosphorbrandwunden begleiten, wie Anschwellen und Blauschwarzwerden grösserer Körpertheile u. s. w., zu beschreiben — es soll nur darauf hingewiesen werden, dass man seine durch die alltägliche Beschäftigung hervorgerufene Gleichgültigkeit den Giften gegenüber, bei Verletzungen durch brennenden Phosphor — und mögen sie noch so unbedeutend sein — fallen lassen muss und durch rasches und sorgfältiges Auswaschen der verwundeten Stelle, sowie durch Beförderung des Blutens die eingedrungenen Phosphortheilchen an der Verbreitung im Körper zu hindern hat.

Das Auswaschen der Brandwunde mit einer schwachen Lösung von [redacted] Natrium (Eau de Javelle) wird ebenfalls sehr empfohlen, da alsdann der Schmerz, das Leuchten und Rauchen der verletzten Stelle sofort aufhören soll. In Ermangelung jenes Präparats kann auch eine verdünnte Chlorkalklöung verwendet werden.

2. *Entzündlichkeit des gelben Phosphors.*

Die Entzündung des Phosphors durch Reibung, sowie das Leuchten desselben im Dunkeln sind Jedermann bekannte Erscheinungen, die keines besonderen Versuchs bedürfen.

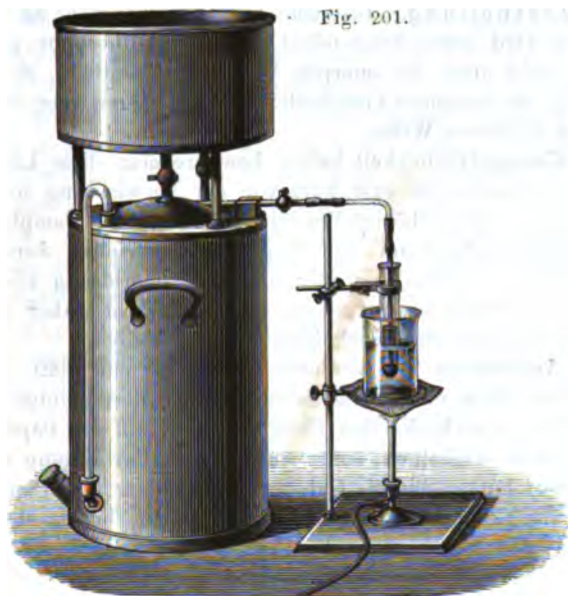
a. Ein Stückchen mit Fliesspapier abgetrockneten Phosphor kann man unter einer Glasglocke verbrennen (siehe den Versuch Seite 322, §. 3. 1. a.) um das Verbrennungsproduct, Phosphorsäure-Anhydrid, zu zeigen.

b. Die *Entzündungstemperatur* des Phosphors liegt bei 60^0, also wird er unter warmem Wasser, welches etwa diese Temperatur besitzt, zu verbrennen im Stande sein, wenn ihm der hierfür nöthige Sauerstoff zugeführt wird.

Der zu verwendende Apparat besteht in einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer, an dessen Gasausströmungsröhre mit Hülfe eines Kaut-

[1]) Ich erzähle aus eigner Erfahrung.

schukschlauchs eine nach abwärts führende Glasröhre angebracht ist. An das untere Ende derselben befestigt man ebenfalls durch Kautschukverbindung eine federkielweite Messingröhre, welche bis in den geschmolzenen Phosphor taucht, der sich unter heissem Wasser in einem engen unten rund zugeblasenen Glascylinder befindet. Da Letzterer in Folge der entstehenden lokalen Ueberhitzung bei der Ausführung des Versuchs springen kann (wobei der brennende Phosphor herumgeschleudert würde),


Fig. 201.

so empfiehlt es sich dringend, den unteren Theil des Cylinders in ein auf Drahtnetz stehendes und gleichfalls mit heissem Wasser gefülltes Becherglas zu tauchen. Fig. 201 zeigt die Anordnung dieses Versuchs.

Die Messingröhre muss in den geschmolzenen Phosphor reichen, damit die Verbrennung desselben stattfinden kann. Man lässt die Sauerstoffgasblasen mit mässiger Geschwindigkeit durchschlagen, wobei eine sehr glänzende Lichterscheinung eintritt.

Nicht aller Phosphor verbrennt, sondern eine ziemliche Menge desselben verwandelt sich in einen aus braunen Flocken bestehenden Körper, welcher früher für ein Phosphoroxyd gehalten wurde, jetzt aber als unreiner amorpher Phosphor erkannt worden ist.

Nach vollendeter Verbrennung reagirt das Wasser sauer, ein Beweis, dass eine Säure des Phosphors, Phosphorsäure, entstanden ist.

c. Selbstentzündung des Phosphors. Phosphor oxydirt sich auch bei niedriger Temperatur an der Luft, und die in Folge dessen frei werdende Wärme kann sich bis zur Selbstentzündung des übrigen Phosphors steigern.

Um diese Erscheinung in kurzer Zeit herbeizuführen, sind zwei Wege anzuwenden; einmal kann man durch bedeutende Vergrösserung der Oberfläche des Phosphors eine energischere Oxydation veranlassen oder den Phosphor mit einer Substanz überdecken, welche ihm zwar den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff in Menge darbietet, andererseits als schlechter Wärmeleiter aber auch die entstehende Wärme zusammenhält.

α. Selbstentzündung des Phosphors in Folge sehr feiner Zertheilung. In einem ganz kleinen, wohl zu verkorkenden Fläschchen wird etwas Schwefelkohlenstoff mit Phosphor gesättigt. Da Letzterer meist auch die amorphe Modification enthält, so löst er sich nicht völlig, die herumschwimmenden Flocken stören aber den gewünschten Erfolg in keiner Weise.

Der Feuergefährlichkeit halber bewahre man diese Lösung niemals auf, sondern bereite sie erst kurz vor der Verwendung und gebrauche auch dann noch die gehörige Vorsicht. In Folge der Dampfspannung des Schwefelkohlenstoffs kann der Stopfen weggetrieben werden und das Gefäss umfallen, wobei die ausfliessende Phosphorlösung leicht in Brand gerathen und Schaden verursachen dürfte. Es ist daher rathsam, das Fläschchen in einen zu bedeckenden Topf zu stellen.

Zur Ausführung des Versuchs hält man ein Blatt gewöhnlichen Filtrirpapiers über eine Porcellanschale und giesst einige Tropfen der sofort wieder zu verkorkenden Phosphorlösung auf das Papier. Letzteres darf nicht nass erscheinen, sonst wurde zuviel der Lösung aufgeschüttet, und es dauert länger, bis die Entzündung eintritt. Das Papier fasst man mit einer Zange oder hängt es an einen Haken, bis es sich entflammt. Durch Hin- und Herbewegen des Papiers oder vorsichtiges Daraufblasen lässt sich die Entzündung beschleunigen.

β. Selbstentzündung des Phosphors beim Bestreuen mit Kohlenpulver. Ein erbsengrosses Phosphorstückchen wird mit Fliesspapier sehr gut abgetrocknet, auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrirpapier gelegt und mit feinem Holzkohlenpulver bestreut.

Nach kurzer Zeit schmilzt der Phosphor und entzündet sich von selbst.

d. Phosphor als Reductionsmittel. Wird ein Stück Phosphor in heisse Kupfersulfatlösung gebracht, so überzieht es sich nach einer Minute theils mit rothem Kupferüberzug, theils mit schwärzlichem, metallglänzendem Phosphorkupfer.

In Silbernitratlösung scheidet sich sofort auf dem hineingeworfenen Phosphor schwarzes Phosphorsilber ab.

In concentrirter, kalter Goldlösung hüllt sich reiner Phosphor in einigen Minuten in eine Decke von metallglänzendem reinem Gold; nach einigen Tagen ist der Ueberzug oft liniendick geworden und man kann dann, nachdem ein Loch hineingestochen wurde, den Phosphor unter heissem Wasser herausschmelzen.

Da die erwähnten Reactionen auf weitere Entfernung hin kaum zu beobachten sein dürften, so empfehle ich zu Vorlesungsversuchen die

Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff als Reductionsmittel zu verwenden [1]).

Silbernitratlösung, welche mit wenigen Tropfen dieser Lösung geschüttelt wird, scheidet augenblicklich ein Gemenge von metallischem Silber in weissen Schüppchen und schwarzem Phosphorsilber aus. Heisse Kupfersulfatlösung giebt mit Phosphorlösung einen schwarzen, glänzenden Niederschlag von Phosphorkupfer.

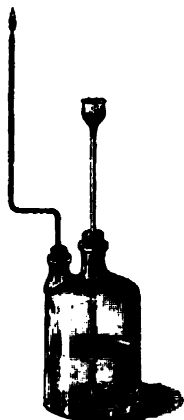
e. Nachweis des Phosphors bei Vergiftungsfällen etc.

α. Phosphor und Silberlösung. In einen $^1/_2$ l fassenden Kolben wirft man ein gewöhnliches Phosphorzündhölzchen und giesst etwas heisses Wasser darauf, damit die den Phosphor einhüllende Gummischicht aufweicht. Ist dies geschehen, so wird nach dem Ausgiessen des Wassers ein in Silbernitratlösung eingetauchter Fliesspapierfidibus in den Kolben gehängt und mittelst eines Korkstopfens festgeklemmt.

Nach ganz kurzer Zeit, einer halben Minute etwa, bräunt sich das Papier in Folge der Ausscheidung von metallisch glänzendem Phosphorsilber, und erscheint nach zwei Minuten schon fast schwarz.

β. Phosphor bewirkt grüne Flammenfärbung. Am bequemsten und zweckmässigsten bedient man sich eines Wasserstoffgasentwickelungsapparates, Fig. 202, welcher mit einer recht weiten Trichterröhre versehen ist. Auf die unterhalb des Stopfens schief abgeschnittene Ausströmungsröhre setzt man eine Platinspitze, oder verbindet sie durch einen Kautschukschlauch mit einer engen Messingröhre, welche als Brenner dient, weil sonst die Wasserstoffflamme durch die Glasbestandtheile gelb gefärbt würde. Wenn alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, entzündet man das ausströmende Gas, welches mit fast unsichtbarer, bläulicher Flamme brennen muss. Unterdessen ist in einem Porcellanschälchen ein Phosphorzündholzköpfchen, welches so klein sein muss, dass es leicht durch die Trichterröhre des Apparates herabfallen kann, mit etwas heissem Wasser aufzuweichen und wird dann sammt Letzterem durch die Trichterröhre in die Gasentwickelungsflasche hineingespült. Nach wenigen Augenblicken erscheint im Innern der Wasserstoffflamme ein, auch bei hellem Tage sichtbarer, grüner Lichtkegel.

Fig. 202.



Bei einem grösseren Auditorium dürfte freilich die Erscheinung von den entfernt Sitzenden kaum wahrgenommen werden, wenn nicht durch theilweises Schliessen der Fensterläden das allzuhelle Tageslicht abge-

[1]) Die überraschend energische Reductionskraft einer solchen Phosphorlösung, besonders in alkalischer Flüssigkeit, gedenke ich demnächst eingehender zu studiren.

halten wird. Lässt sich das nicht gut bewerkstelligen, so empfehle ich auf folgende Weise den Versuch in grösserem Maassstab anzustellen, wobei die Flammenreaction viel intensiver wird.

Zu diesem Zweck lässt man Wasserstoffgas durch die Kugelröhre Fig. 158, S. 228 strömen, und entzündet es an der mit Messing- oder Platinspitze versehenen, nach aufwärts gebogenen Röhre.

Die Flamme muss ganz lichtschwach erscheinen; alsdann löscht man sie durch momentanes Zudrücken einer Kautschukverbindung aus [1]) und wirft ein ganz kleines, abgetrocknetes Phosphorstückchen in die Kugelröhre, deren Kork alsbald wieder aufzusetzen ist.

In der einige Augenblicke später wieder angezündeten Wasserstoffflamme zeigt sich ein prächtig grüner Kegel, welcher noch an Intensität zunimmt, wenn man den Phosphor ganz schwach erwärmt. Wird sein Dampf bei zu starkem Erhitzen in grösserer Menge vom Gasstrom mit fortgerissen, so zeigt sich kein grüner Kegel mehr, sondern die ganze Flamme strahlt in hellem, weissem Lichte.

§. 2.

Rother Phosphor.

1. Bildung desselben.

a. Durch Insolation. Gewöhnlicher Phosphor färbt sich im Licht äusserlich roth; diese Umwandlung vollzieht sich aber sehr allmälig, doch kann man den Versuch in der Art anstellen, dass man frisch umgeschmolzenen gelben Phosphor unter Wasser in ein Gefäss bringt, dessen eine Hälfte mit schwarzem Papier beklebt ist. In der Vorlesung zeigt man dieses Arrangement vor und stellt dann das Gefäss in die Sonne. Schon bis zum anderen Tage zeigt sich bei directem Sonnenschein, dass die belichteten Phosphorstücke eine rothbräunliche Farbe angenommen haben, welche bei längerer Exposition noch viel dunkler wird. Entfernt man dann das schwarze Papier, so erscheint der Farbenunterschied sehr deutlich.

b. Darstellung rothen Phosphors während der Vorlesung.

α. Die technische Wichtigkeit des rothen Phosphors lässt es wünschenswerth erscheinen, die merkwürdige Umwandlung des gelben Phosphors in rothen während der Vorlesung auszuführen. Das gewöhnliche Verfahren, durch Erhitzen in einer mit Quecksilber abgeschlossenen Kohlensäureatmosphäre die Umwandlung auszuführen, erfordert ziemlich lange Zeit, dagegen kann sie auf folgende Weise in wenigen Minuten ausgeführt werden.

Eine etwa 7 bis 10 mm weite, starkwandige Glasröhre wird einerseits zugeschmolzen, dann nach dem Erkalten etwa 4 bis 6 cm weit mit

[1]) Das Ausblasen einer Wasserstoffflamme gelingt bekanntlich nicht so leicht.

gut abgetrockneten, hellgelben Phosphorstückchen gefüllt und schliesslich etwa 10 bis 15 cm vom Ende entfernt in der Gasgebläseflamme zugeschmolzen [1]).

Die geringe Menge der gleichzeitig mit eingeschlossenen Luft stört die zu erzielende Wirkung nicht im Mindesten und die unbedeutende Quantität Sauerstoff wird vom Phosphor ohnedies in wenigen Augenblicken absorbirt sein.

So vorgerichtet ist die den gelben Phosphor enthaltende Röhre in der Vorlesung vorzuzeigen, während ein kleines geheiztes Luftbad, welches mit Thermometer versehen ist, schon bereit steht. Die Phosphorröhre wird in eine kurze eiserne Röhre eingeschoben und diese auf das Drahtsieb inmitten des Luftbads gelegt. Durch mehrere untergestellte Lampen steigert man nun die Temperatur soweit, dass das Thermometer wenigstens 300° zeigt. Nach kurzer Zeit — nach etwa 5 Minuten — ist die Umwandlung des Phosphors erfolgt; man entfernt dann die Lampen und öffnet die Thüre des Luftbads, um dasselbe rasch erkalten zu lassen. Wenn die eiserne Röhre mit der Hand berührt werden kann, so nimmt man sie heraus, lässt noch etwas mehr abkühlen und zieht dann die Glasröhre hervor.

Der Röhreninhalt hat jetzt eine blutrothe Farbe angenommen und ist zum grössten Theil in rothen Phosphor übergegangen, gleichzeitig finden sich aber noch Kügelchen der gelben Modification vor, welche auch die rothe Substanz umhüllt und ihr das Ansehen einer geschmolzenen Masse giebt.

Die Umwandlung des gelben Phosphors in rothen findet hierbei unter stärkerem Druck, dem Druck des Phosphordampfes bei 300°, und bei hoher Temperatur statt, wodurch der Vorgang ausserordentlich beschleunigt wird.

Die Arbeit des Experimentators in der Vorlesung beschränkt sich bei diesem Versuch nur auf das Einlegen der Röhre in das schon vorher angeheizte Luftbad und erfordert also keinerlei zeitraubende Achtsamkeit oder schwierige Manipulationen.

Die erkaltete Röhre kann man unter den Zuhörern circuliren lassen.

β. Theils der Vollständigkeit halber, theils um einen in vielen Lehrbüchern anzutreffenden Versuch etwas genauer zu beschreiben, mag das bereits oben erwähnte Verfahren, gelben Phosphor durch Erhitzen

---

[1]) Das Zuschmelzen geschieht in der Weise, dass man die Röhre an der betreffenden Stelle ringsum erweicht und dann hier langsam abzieht, so dass die Glaswand nicht zu dünn wird. Das entstehende Glasknöpfchen wird in die übrige Glasmasse hineingeschmolzen oder abgezogen.

Dass man die Dimensionen der Röhre und die Menge des Phosphors beliebig grösser wählen kann, ist selbstverständlich; es wird nur in diesem Fall einige Minuten länger dauern, bis die Wärme gehörig durchgedrungen und die Umwandlung vollendet ist.

in einer durch Quecksilber abgesperrten Kohlensäureatmosphäre in rothen zu verwandeln, hier Platz finden.

In eine kleine tubulirte Retorte *A*, Fig. 203, wird etwas Phosphor (einige bohnengrosse wohl abgetrocknete Stückchen) gebracht und der Hals der Retorte durch Kork- oder Kautschukverbindung mit einer abwärts gebogenen Glasröhre versehen, deren unten durch nicht zu wenig Quecksilber abgesperrter Schenkel wenigstens die Barometerlänge be-

Fig. 203.



sitzen muss, um eine Quecksilbersäule gleich der Höhe des Barometerstandes fassen zu können. Durch die obere Tubulatur der Retorte wird nun ein rascher Kohlensäurestrom durch eine bis auf den Boden der Retorte reichende Röhre hindurchgeleitet. Ist die Luft aus dem Apparat ausgetrieben (kenntlich daran, dass auch in *B* ein eingetauchter brennender Spahn sofort erlöscht), so zieht man die Zuleitungsröhre langsam aus der Tubulatur heraus und verschliesst diese mit einem soliden Kork.

Das a. a. O. empfohlene Einschieben eines Thermometers in die Retorte ist überflüssig, da es ja doch nur dann annähernd die Temperatur des Phosphors anzeigt, wenn seine Kugel in Letzterem eingetaucht ist, und eine so grosse Menge Phosphor in der Retorte zu erhitzen ist für Vorlesungen doch etwas ungemüthlich. Befindet sich aber die Kugel des Thermometers über dem Phosphor, so zeigt es selbst dann noch ganz

niedrige Temperatur (160 bis 180° C.), wenn bereits aller Phosphor in den Retortenhals überdestillirt und somit der Versuch misslungen ist.

Daher verschliesse man die Retorte mit einem soliden Kork und erhitze sie langsam in einem Sand- oder Oelbad (nicht über dem Drahtnetz) soweit, dass der geschmolzene Phosphor noch nicht im Retortenbauch nach oben zu destilliren beginnt. Auf dieser Temperatur muss man den Phosphor einige Zeit zu halten suchen, wobei er nach und nach eine immer dunkler werdende, gelbe Farbe annimmt, die schliesslich in Roth übergeht.

Wird ein Oelbad verwendet, so kann man das Thermometer in das Oel eintauchen und auf 226° erhitzen.

Die zuerst beschriebene Verfahrungsweise, die gelbe Phosphormodification in die rothe zu verwandeln, ist der soeben erwähnten Methode als Vorlesungsversuch jedenfalls vorzuziehen.

2. Eigenschaften des rothen Phosphors.

a. Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff.

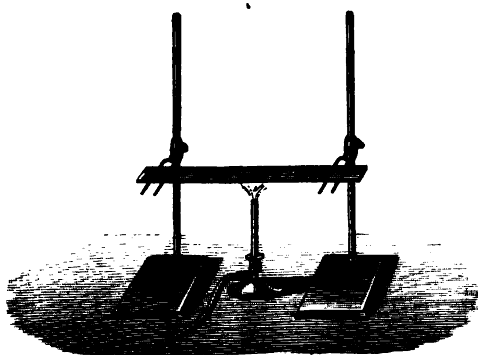
b. Unschmelzbarkeit unter heissem Wasser. Diese Versuche können in Reagenzröhrchen ausgeführt werden.

c. Entzündung durch eine Flamme. Eine Messerspitze voll rothen Phosphor bringt man in ein Porcellanschälchen, welches auf einem Teller ruht; entzündet den Phosphor durch eine Flamme und stürzt eine trockne Glasglocke darüber. (S. Fig. 205 a. f. S.) Das Verbrennungsproduct, Phosphorsäure-Anhydrid, legt sich nach dem Abkühlen als weisses, schneeartiges Pulver an Teller und Glocke an.

Durch diesen Versuch beweist man die chemische Gleichartigkeit der beiden physikalisch so verschiedenen Phosphormodificationen.

d. Verschieden hohe Entzündungstemperatur der beiden Phosphormodificationen. Auf einen etwa 15 cm langen und 5 cm breiten Eisenblechstreifen, Fig. 204, legt man in einer Entfernung von ungefähr 4 cm von der Mitte ein erbsengrosses, wohl mit Fliesspapier abgetrocknetes Stückchen gelben und jenseits ein kleines Häufchen rothen Phosphors und erhitzt das Blech durch eine unter die Mitte desselben gestellte Gaslampe. Sehr bald wird der gelbe Phosphor

Fig. 204.



schmelzen und sich entzünden, doch erst viel später, bei stärkerem Erhitzen, beginnt auch der rothe Phosphor zu brennen.

e. Rother Phosphor und chlorsaures Kalium. In einem innen rauhen, unglasirten Porcellanmörser reibt man mit wohl umwickelter Hand und langstieligem Pistill eine kleine Messerspitze voll gepulverten chlorsauren Kaliums mit gleichviel rothem Phosphor zusammen. Sofort entzündet sich das Gemenge.

An diesen Versuch anschliessend würde die Herstellung der sogenannten schwedischen Zündhölzchen zu erwähnen sein.

§. 3.

Phosphorsäure-Anhydrid, P_2O_5.

1. Darstellung.

a. Auf ein kleines Porcellanschälchen, welches auf einem Teller steht, Fig. 205, wird ein bohnengrosses, mit Fliesspapier gut abgetrocknetes Phosphorstückchen gelegt und mit einem langen Fidibus entzündet. Sogleich deckt man dann eine hohe und geräumige, trockne Glasglocke über den brennenden Phosphor, dessen Oxydationsproduct, Phosphorsäure-Anhydrid, anfangs als dichter weisser Rauch auftritt, welcher sich allmälig zu schneeartigen Flocken verdichtet und die Innenwand der Glocke, sowie den Teller bedeckt. Ist der Phosphor erloschen, so lässt man die Glocke sich abkühlen, hebt sie dann ab und taucht das mit der Zange gefasste Schälchen, in welchem der Phosphor meist von Neuem zu brennen beginnt, in eine bereit gestellte, mit Wasser gefüllte Schale. Den mit Anhydrid bedeckten Teller kann man dann rasch unter den Zuhörern circuliren lassen oder man spritzt mit der Spritzflasche etwas Wasser darauf, um die von Zischen und Dampfbildung begleitete Wasseraufnahme zu zeigen.

Fig. 205.



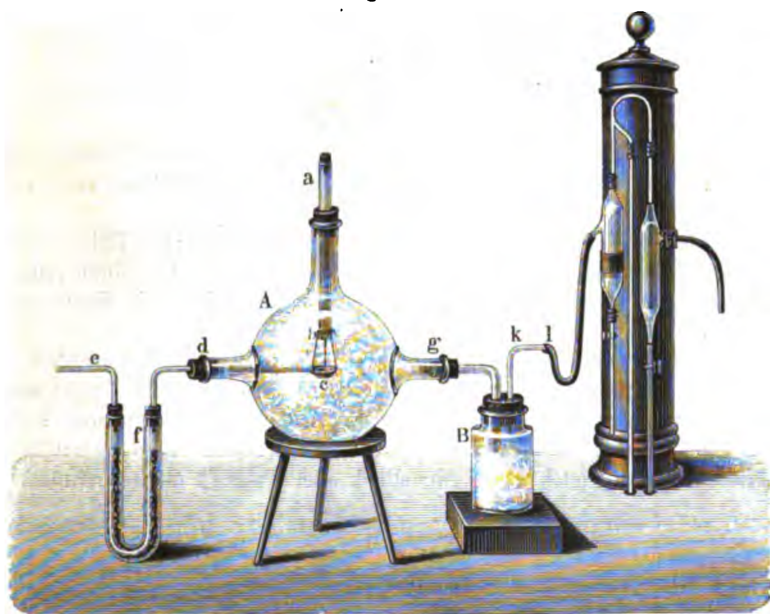
b. Ein continuirlich wirkender Apparat, welcher als Modell für die Darstellung grösserer Mengen von Phosphorsäure-Anhydrid dienen kann, aber auch selbst — bei genügenden Dimensionen — nicht unbeträchtliche Quantitäten jenes Körpers zu liefern vermag, ist Fig. 206 dargestellt.

Durch den oberen Tubulus des grossen Ballons führt, luftdicht durch einen Kork geschoben, die etwa 1·5 cm weite Röhre *ab*, welche sich an

ihrem unteren Ende etwas erweitert [1]). Unter Demselben hängt an Platindrähten, welche da, wo die Phosphordämpfe sie treffen können, mit dünnen Glasröhrchen überzogen sind, eine kleine Porcellanschale oder ein Porcellantiegelchen. Dasselbe muss so weit (etwa 8 cm) von der Röhre *ab* entfernt sein, dass diese von der Hitze des brennenden Phosphors nicht zu sehr zu leiden hat.

Die U-Röhre *f* ist mit Chlorcalcium gefüllt, um die eintretende Luft ihrer Feuchtigkeit zu berauben. Dieselbe wird direct auf den brennenden Phosphor geleitet, was anderen Anordnungen gegenüber den Vorzug

Fig. 206.



hat, dass nur wenig Sauerstoff unbenutzt den Apparat durchstreicht und daher ein geringerer Luftzug ausreicht. Der Stickstoff der Luft und die nicht im Ballon selbst condensirten Anhydriddämpfe, sowie die vom Luftzug mitgerissenen Flocken desselben treten durch die weite Röhre bei *g* in die Flasche *B*, in welcher sich noch ziemlich viel Anhydrid absetzt.

Der Luftstrom kann entweder mit Hülfe eines Aspirators oder einer anderen Saugvorrichtung (Bunsen'schen Filtrirpumpe), welche mit der Röhre *kl* in Verbindung gesetzt ist, bewirkt werden, oder dadurch, dass man

[1]) Dies ist leicht in der Art auszuführen, dass man das äusserste Röhrenende in der Gebläseflamme unter stetem Drehen glühend macht und dann eine conisch zugespitzte Holzkohle, welche dicker ist als die Weite der Röhre beträgt, in letztere hineindreht.

bei *e* Luft aus einem Gasometer (im Grossen mit Hülfe eines doppeltwirkenden Blasbalgs) einströmen lässt. In diesem Falle führt man den aus *l* austretenden Dampf dem Abzug zu, oder leitet ihn in Wasser.

Zur Ausführung des Versuchs wirft man durch die Röhre *a* ein erbsengrosses, wohl abgetrocknetes Phosphorstückchen in das Schälchen und entzündet den Phosphor durch Berührung mit einem langen, am Ende heissgemachten Draht, welchen man durch die Röhre von oben einführt. Ebensogut könnte auch die Röhre sammt Kork aus dem Tubulus herausgehoben werden, worauf man sie, nachdem der Phosphor in das Schälchen gelegt und angezündet worden war, sammt dem brennenden Phosphor in den Ballon einsenkt. Sobald die Verbrennung schwächer wird, muss mit der Luftzufuhr begonnen werden, welche so zu reguliren ist, dass bei genügend vorhandenem Phosphor stets eine kräftige Flamme gebildet, aber nicht durch zu starken Luftstrom die Hauptmenge des Anhydrids in die Flasche *B* fortgerissen wird.

Von Zeit zu Zeit wirft man durch die Röhre *ab*, ein neues erbsengrosses, abgetrocknetes Phosphorstückchen in das Schälchen und setzt dann sogleich den Kork bei *a* wieder auf.

Sollte sich bei länger fortgesetzter Verbrennung eine Röhre durch Anhydridflocken verstopft haben, so unterbricht man für einen Augenblick den Luftstrom und reinigt die treffende Röhre mit Hülfe eines Drahtes.

Soll das gebildete Anhydrid gesammelt und aufbewahrt werden, so muss man möglichst rasch verfahren, damit dasselbe nicht feucht wird. Die zu verwendenden Gefässe müssen gut ausgetrocknet sein und sofort nach der Füllung mit vollkommen passenden Glasstopfen verschlossen werden, die dann noch durch Siegellack oder Talg zu dichten sind.

§. 4.

Phosphorsäuren.

1. Orthophosphorsäure, PO_4H_3.

a. Bildung und Gewinnung derselben.

α. Aus Phosphorsäure-Anhydrid und Wasser. Wird das Anhydrid mit wenig Wasser zusammengebracht, so findet die Vereinigung in Folge der bedeutenden Wärmeentwickelung unter Zischen statt. Es resultirt eine sauer reagirende Flüssigkeit, in welcher noch weisse, erst beim Erwärmen lösliche Flocken suspendirt sind. Die aus Anhydrid und kaltem Wasser erhaltene Lösung enthält zunächst Metaphosphorsäure HPO_3, welche allmälig oder rascher beim Erhitzen der Flüssigkeit in die gewöhnliche dreibasische Orthophosphorsäure übergeht.

β. Aus Phosphor und Salpetersäure. Als Vorlesungsversuch bietet diese Darstellungsmethode keine besondere Erscheinung und es erfordert auch zu lange Zeit bis der eingebrachte Phosphor verschwunden ist.

Immerhin mag man die Operation beginnen und so lange fortsetzen, bis auf eine charakteristische Phosphorsäurereaction gerechnet werden kann.

Zu diesem Zweck sind mehrere erbsengrosse Phosphorstückchen in einer $^1/_2$ l fassenden, mit Glasstopfen versehenen Retorte, mit soviel verdünnter Salpetersäure von 1·20 specif. Gew. zu übergiessen, dass die Retorte etwa halb gefüllt ist. Sie sollte nicht auf dem Drahtnetz, sondern auf einem Sandbad erhitzt werden, damit ein Springen der Retorte keinen Schaden verursacht. Die angeschobene Vorlage ist gut abzukühlen, etwa wie bei Fig. 85, S. 126.

Das Erhitzen darf nicht weiter getrieben werden als bis vom geschmolzenen Phosphor aus continuirlich Gasblasen aufsteigen; bei stürmischem Kochen kann der Phosphor durch die wallende Flüssigkeit an die obere Retortenwand geschleudert werden und Springen verursachen.

Ist etwa die Hälfte der Säure überdestillirt, so wird sie vorsichtig nach Entfernung der Lampe durch einen Glastrichter wieder in die Retorte zurückgegossen. Stets bildet sich neben Phosphorsäure auch phosphorige Säure, welche erst bei starkem Einkochen der Flüssigkeit weiter oxydirt würde.

Die Destillation wird man wohl nur so lange fortsetzen, bis genügende Säure überdestillirt ist, um diese zurückgiessen zu können.

Aus der Retorte bringt man dann mit Hülfe einer Pipette etwas Flüssigkeit in ein Becherglas, mit der Vorsicht, dass der noch vorhandene geschmolzene Phosphor von der Säure bedeckt bleibt, damit er sich nicht an der Luft entzündet. Die ausgegossene Flüssigkeit verdünnt man mit etwas Wasser und weist in einer Probe derselben das Vorhandensein der Phosphorsäure mit Magnesiamixtur oder einem anderen Reagenz auf Phosphorsäure (s. u.) nach.

Concentrirte Salpetersäure zur Oxydation des Phosphors zu verwenden ist gefährlich, da die Reaction plötzlich äusserst stürmisch wird und der Phosphor brennend an die Retortendecke geworfen werden kann, dann dieselbe zertrümmert und selbst weit umhergeschleudert wird.

Ganz besonders aber ist vor einem von Brugnatelli angegebenen, die Oxydation des Phosphors durch Salpetersäure betreffenden Versuch [1]) zu warnen, nach welchem ein Phosphorstückchen in ein mit rauchender Salpetersäure angefeuchtetes Papier gewickelt und mit dem Hammer geschlagen werden soll. Dabei entsteht allerdings ein Knall, aber gleichzeitig fliegen brennende Phosphorstückchen mehrere Meter weit umher, und es ist fast unmöglich, sich vor Brandwunden zu schützen [2]).

γ. Aus Calciumphosphat und Schwefelsäure. Feingepulverte weissgebrannte Knochen erwärmt man in einer Porcellanschale unter Umrühren mit viel überschüssiger Schwefelsäure,

---

[1]) Gmelin-Kraut's Handbuch, 6. Auflage I, 479. — [2]) Ich habe den Versuch gemacht — einmal und nicht wieder!

welche mit ihrem gleichen Volum an Wasser verdünnt worden war. Eine Probe der Flüssigkeit wird etwas abgekühlt, dann verdünnt und filtrirt. Mit einem Reagenz auf Phosphorsäure, z. B. molybdänsaurem Ammonium, weist man diese Säure in der Flüssigkeit nach.

Uebrigens erhält man bei obiger Manipulation eine noch stark kalkhaltige Phosphorsäurelösung.

b. Reactionen[1]) der dreibasischen Phosphorsäure und ihrer löslichen Salze.

Chlorbarium scheidet aus den Salzlösungen einen weissen, in Salpeter- und Salzsäure löslichen Niederschlag von Bariumphosphat ab, dessen Zusammensetzung der des angewandten löslichen Phosphats entspricht.

Magnesiamixtur, d. i. eine mit soviel Chlorammonium vermischte Lösung von schwefelsaurem Magnesium, dass die hierauf zugefügte Ammoniakflüssigkeit keine Fällung mehr bewirkt, giebt mit löslichen Phosphaten sofort oder beim Umrühren nach einigen Augenblicken einen krystallinischen, weissen Niederschlag von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium $(NH_4)MgPO_4 + 6H_2O$.

Salpetersaures Silber bewirkt in der Lösung von Phosphaten einen hellgelben, in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag von Trisilberphosphat, Ag_3PO_4. Enthielt die ursprüngliche Lösung ein tertiäres Phosphat, z. B. Trinatriumphosphat (Na_3PO_4), so reagirt die über dem Silberniederschlag befindliche Flüssigkeit auf Lakmuspapier neutral; war dagegen ein secundäres oder primäres phosphorsaures Salz angewandt worden (z. B. HNa_2PO_4), so zeigt die Flüssigkeit nach der Fällung mit Silberlösung saure Reaction.

Zu einer mit wenig überschüssiger Salpeter- oder Salzsäure versetzten Phosphatlösung wird eine ziemliche Menge der Lösung von essigsaurem Natrium gefügt und hierauf einige Tropfen Eisenchlorid. Es entsteht ein gelblich weisser, flockiger Niederschlag von Eisenoxydphosphat.

In Wasser unlösliche aber in Säuren lösliche Phosphate lassen sich mittelst molybdänsaurem Ammonium erkennen.

Zur Lösung von molybdänsaurem Ammonium fügt man soviel verdünnte Salpetersäure, dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist, und setzt dann ein wenig der Flüssigkeit hinzu, welche ein Phosphat in wässriger oder, z. B. Tricalciumphosphat, in salpetersaurer Lösung enthält. Augenblicklich entsteht ein gelber, charakteristischer Niederschlag.

2. Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4$.

a. Darstellung ihres Natriumsalzes. Gewöhnliches Dinatriumphosphat, HNa_2PO_4, giebt mit Silberlösung bekanntlich einen gel-

[1]) Mit Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats, Dinatriumorthophosphat, HNa_2PO_4, auszuführen.

ben Niederschlag; durch Glühen tritt 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. jenes Salzes aus und es entsteht pyrophosphorsaures Natrium, $Na_4 P_2 O_7$, dessen Lösung mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat, $Ag_4 P_2 O_7$, erzeugt.

Das Glühen einer kleinen Menge von Dinatriumphosphat kann leicht in einem Platinschälchen über einer kräftigen Gasflamme ausgeführt werden. Nachdem die anfangs schmelzende Masse durch den Wasseraustritt wieder fest geworden ist, muss noch einige Augenblicke stark erhitzt werden. Der Rückstand ist in warmem Wasser zu lösen; mit dieser Lösung können die nachfolgend beschriebenen Reactionen, welche den stattgefundenen Uebergang des Orthophosphats in Pyrophosphat darthun, ausgeführt werden.

b. Reactionen der Pyrophosphorsäure und ihrer löslichen Salze. Von den Reactionen der Orthophosphorsäure weichen die der Pyrophosphorsäure hauptsächlich in Folgendem ab:

Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag.

Schwefelsaures Magnesium fällt weisses Pyrophosphat, löslich im Ueberschuss des pyrophosphorsauren Salzes wie in dem des Magnesiumsulfats.

Molybdänsaures Ammonium unter Zusatz von Salpetersäure (s. o.) bewirkt keine Fällung.

3. Metaphosphorsäure, $PO_3 H$.

a. Darstellung.

Phosphorsäure-Anhydrid wird langsam in kaltes Wasser eingetragen. Es resultirt eine Flüssigkeit, in welcher noch ungelöste Flocken suspendirt sind. Durch Decantiren kann die Lösung der Metaphosphorsäure klar erhalten werden, mit welcher die weiter unten erwähnten Reactionen anzustellen sind.

Die Gewinnung fester, eisartiger Metaphosphorsäure durch Eindampfen und Schmelzen von in Wasser gelöster Orthophosphorsäure erfordert wohl zu viel Zeit, um sich als Vorlesungsversuch zu qualificiren, in einer Platinschale würden die genannten Operationen unter stetem Umrühren auszuführen sein.

b. Reactionen der Metaphosphorsäure.

Salpetersaures Silber erzeugt einen weissen Niederschlag.

Eiweisslösung[1]) wird durch Metaphosphorsäure gefällt (Unterschied von Pyrophosphorsäure).

---

[1]) Diese wird durch Zerrühren von Eiweiss (ohne den Dotter) mit Wasser und Filtriren der Flüssigkeit dargestellt.

§. 5.

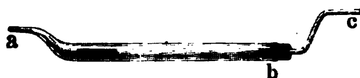
Phosphorigsäure-Anhydrid, P_2O_3.

Bildungsweise.

Bei unvollständiger Verbrennung des Phosphors in Folge nicht genügenden Luftzutritts entsteht nicht Phosphorsäure-Anhydrid, P_2O_5, sondern Phosphorigsäure-Anhydrid, P_2O_3.

Einige erbsengrosse Phosphorstückchen, welche mit Fliesspapier vollkommen abgetrocknet sind, werden in eine etwa 30 cm lange und 0·7 bis 1 cm weite, einerseits zur offenen feinen Spitze ausgezogene Röhre *ab*, Fig. 207, gebracht; hierauf ist das Ende *b* derselben mit einem Aspirator in Verbindung zu setzen. Nun erhitzt man den Phosphor von aussen durch eine Lampe, bis er sich entzündet und lässt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfliessen. Die bei *a* durch eine Chlorcalciumröhre eintretende Luft trifft alsdann mit überschüssigem Phosphor zusammen, welcher mit grünlicher, blasser Flamme zu Phosphorigsäure-Anhydrid verbrennt. Das Product bildet weiter stromab in der Röhre ein weisses, pulveriges Sublimat.

Fig. 207.



Nach Beendigung des Processes und nach vollständigem Erkalten der Röhre entzündet sich das durch einen Glasstab herausgenommene Anhydrid mitunter von selbst an der Luft, indem es begierig Wasserdampf aus der Luft aufnimmt und sich dabei bis zur Entflammung erhitzt (Berzelius). Das Verbrennungsproduct ist Phosphorsäure-Anhydrid [1]).

Nimmt man das gebildete Sublimat aus der Röhre, so lange diese noch heiss ist, so entzündet es sich stets.

§. 6.

Phosphorige Säure, PO_3H_3.

1. Bildungsweise und Darstellung.

a. **Durch langsame Oxydation des Phosphors an der Luft.** Wie Fig. 208 zeigt, werden die in beiderseits offenen Glasröhren (*ab*, Fig. 209) eingeschobenen dünnen Phosphorstangen (etwa 12 bis 20) auf einen Trichter

[1]) Dass hierbei dem Anhydrid beigemengter, sehr fein zertheilter Phosphor die Entzündung veranlasst, scheint mir nicht unwahrscheinlich, da z. B. auch oft Korkstopfen, welche Gefässe verschliessen, in welchen sich Phosphordampf befunden hatte, selbst nach vollständigem Abkühlen zu brennen anfangen, sobald man sie an die Luft bringt, und dass bei dem von

gelegt, welcher in dem Hals einer etwas Wasser enthaltenden Flasche steckt und zur Abhaltung von Staub etc. mit einer oben offenen Glasglocke bedeckt ist.

So vorgerichtet kann der Apparat in der Vorlesung vorgezeigt werden. Die Phosphorstangen beginnen alsbald zu rauchen und es erfüllt sich die Glocke mit sauren Dämpfen, welche grösstentheils in die Flasche hinabsinken und sich in dem vorhandenen Wasser auflösen.

Dass ein Theil des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs hierbei ozonisirt wird, wurde bereits früher erwähnt (s. bei Ozon).

Späterhin stellt man den Apparat in den Keller oder an einen anderen feuchten und kühlen Ort und schon nach einigen Tagen wird das

Fig. 208.



Fig. 209.



in der Flasche vorhandene Wasser eine ziemliche Menge von phosphoriger Säure neben Phosphorsäure enthalten.

Das Einschliessen der Phosphorstängelchen in Glasröhren ist durchaus nöthig und hat den Zweck, den Luftzutritt zu mässigen, und hierdurch eine Entzündung des Phosphors zu vermeiden [1]).

b. Aus Phosphortrichlorid und Wasser. Zu kaltem oder lauwarmem Wasser, welches sich in einem Kölbchen befindet, wird Phosphortrichlorid in ganz kleinen Mengen zugefügt und umgeschwenkt. Unter lebhaftem, oft stürmischem Aufwallen findet die Reaction statt, welche durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu mildern ist (s. bei Phosphortrichlorid). Gleichzeitig entweicht Chlorwasserstoff in dichten, sauer reagirenden Dämpfen. Die gebildete phosphorige Säure kann durch rasches Eindampfen in einer Retorte von Chlorwasserstoff und bis zu einer bestimmten Concentration von überschüssigem Wasser befreit werden; noch weiter erhitzt zerfällt die Säure in nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und zurückbleibende Phosphorsäure.

Berzelius angegebenen Versuch Phosphordampf unverbrannt mit fortgeführt wird, beweist ja das stets auftretende Sublimat von Phosphorkügelchen.

[1]) Trotzdem kam mir der Fall vor, dass sich, allerdings im geheizten Saal, während der Vorlesung plötzlich sämmtliche Phosphorstangen, welche kurz zuvor nass in die Röhren gelegt worden waren, entzündeten.

c. Aus Phosphor, Chlor und Wasser. Statt fertig gebildetes Phosphortrichlorid zu verwenden, kann man es auch aus seinen Componenten entstehen und sofort durch vorhandenes Wasser zersetzen lassen.

In einer 2 bis 2·5 cm weiten und etwa 25 cm langen, einerseits geschlossenen Glasröhre (das Arrangement ist analog wie bei Fig. 201, S. 315) befindet sich unter etwas warmem Wasser eine mindestens 3 cm hohe Schicht geschmolzenen Phosphors [1]).

Die Röhre ist in ein mit heissem Wasser gefülltes Becherglas eingetaucht, damit bei etwaigem Springen derselben der Phosphor nicht brennend herumgespritzt wird. In die Röhre wird durch eine engere Glasröhre Chlorgas in ganz langsamem Strom eingeleitet, so dass keine zu heftige Einwirkung stattfindet. Fast jede Chlorblase erzeugt im Innern des Cylinders eine Feuererscheinung.

Es entwickeln sich belästigende Dämpfe in grosser Masse und es scheint daher geboten, den Versuch in einem Abzugsschrank vorzunehmen, oder ihn nur ganz kurze Zeit andauern zu lassen.

Die Ausführung des Experiments erfordert übrigens gehörige Vorsicht, denn es kann sich ereignen, dass der geschmolzene Phosphor brennend sammt dem über ihm befindlichen Wasser mit aus der Röhre emporgeschleudert wird.

d. Concentration der Säure. Die Concentration der auf eine der angegebenen Methoden gewonnenen, wässerigen, phosphorigen Säure geschieht in flacher Schale über Schwefelsäure im Vacuum. Man erhält nach einigen Tagen eine syrupdicke, stark sauer reagirende, wasserhelle Flüssigkeit.

2. Zersetzung der concentrirten phosphorigen Säure beim Erhitzen.

Einige Cubikcentimeter der dickflüssigen Säure werden in einem engen Reagenzröhrchen zum Kochen erhitzt; sehr bald, so wie ein Theil des noch überschüssig vorhandenen Wassers verdampft ist, tritt lebhaftes Aufschäumen ein und das entweichende Phosphorwasserstoffgas entzündet sich theilweise von selbst, wenn es an die Luft kommt; anderenfalls bewirke man die Entzündung durch eine Flamme.

3. Reactionen der phosphorigen Säure und ihrer löslichen Salze.

Die charakteristischsten Reactionen beruhen auf der energisch reducirenden Wirkung der phosphorigen Säure.

---

[1]) Herrscht das Chlor vor, so bildet sich Phosphorpentachlorid, welches mit Wasser Phosphorsäure liefert.

Goldchloridlösung, welche mit phosphoriger Säure[1]) versetzt wird, liefert sogleich oder beim Erwärmen einen hellbraunen Niederschlag von metallischem Gold.

Aus salpetersaurem Silber, dessen Lösung mit Ammoniak übersättigt ist, wird beim Erhitzen mit phosphoriger Säure Metall als schwarzes Pulver gefällt.

Quecksilberchloridlösung scheidet auf Zusatz von phosphoriger Säure beim Erwärmen weisses Quecksilberchlorür aus.

§. 7.

Unterphosphorige Säure, PO_2H_3.

Die Bildung der unterphosphorigsauren Salze durch Kochen von Kali- oder Natronlauge etc. mit Phosphor siehe bei Phosphorwasserstoff.

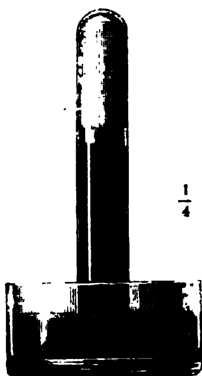
§. 8.

Phosphorwasserstoffgas, PH_3 (nicht selbstentzündliches).

1. Darstellung.

a. Aus Phosphorcalcium und Chlorwasserstoffsäure. Ein etwa 2 bis 3 cm weiter und 20 cm hoher Glascylinder wird mit Quecksilber gefüllt und in der Quecksilberwanne umgestürzt, Fig. 210. Hierauf sind etwa 10 cbcm concentrirter Chlorwasserstoffsäure mittelst einer Hakenpipette in den Cylinder aufsteigen zu lassen. Sollte bei dieser Manipulation sich Säure auf der Oberfläche des Quecksilbers in der Wanne ausgebreitet haben (was bei richtiger Handhabung der Pipette nicht geschehen darf), so muss das Quecksilber mit Fliesspapier zunächst wiederum gut abgetrocknet werden; dann zerstösst man einige bohnengrosse Stückchen frischen Phosphorcalciums rasch in einem Porcellanmörser und wickelt das Pulver in Seidenpapier ein. Das so erhaltene kleine Päckchen ist dann mit der (trocknen!) Hand unter das Quecksilber zu bringen und im Cylinder aufsteigen zu lassen. Sobald das Phosphorcalcium von der Salzsäure benetzt wird, entwickelt sich Phosphorwasserstoffgas — oft ziemlich hef-

Fig. 210.



[1]) Man benutzt zu diesen Reactionen am bequemsten die saure Flüssigkeit, welche bei allmäliger Oxydation des Phosphors an feuchter Luft entsteht (s. o.).

tig. Reicht die eingebrachte Quantität von Phosphorcalcium nicht aus, um den Cylinder genügend mit Gas zu füllen, so lässt man ein zweites Päckchen aufsteigen, verschliesst dann den Cylinder unter Quecksilber mit Lederplatte und Glasscheibe oder auf eine sonstige Weise und dreht ihn um. Wird die verschliessende Platte weggenommen, so tritt keine Entzündung ein; durch eine genäherte Flamme lässt sich aber das Gas entzünden und brennt mit sehr hellem, weissgelbem Licht.

Auch in analoger Weise, wie bei der Darstellung des selbstentzündlichen Gases aus Phosphorcalcium und Wasser verfahren wird (s. Fig. 212, S. 336), kann das reine, nicht selbstentzündliche Gas erhalten werden, wenn das Fläschchen mit concentrirter Salzsäure statt des Wassers gefüllt wird. Da hierbei keine Explosionsgefahr vorliegt, so ist das Einleiten von Kohlensäure überflüssig. Wenn die Luft in Folge der Gasentwickelung ausgetrieben ist, fängt man das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas über Wasser in kleinen Cylindern auf.

b. Aus Phosphor und alkoholischer Kalilauge. In einem kleinen Kölbchen (Fig. 24, S. 44), welches mit Kork und Gasleitungsröhre versehen ist, werden etwa 2 bis 3 bohnengrosse Phosphorstückchen mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in 80 procentigem Alkohol oder mit concentrirter wässriger Kalilauge, die mit dem doppelten Volum starken Alkohols vermischt wurde, auf dem Sandbad erwärmt. Wenn die Luft im Kölbchen durch das entweichende Gas ausgetrieben ist, fängt man es über Wasser in kleinen Cylindern auf. Soll es anderweit verwendet werden, so leitet man das Gas durch ein mit Wasser gefülltes Waschfläschchen, um den Alkoholdampf zurückzuhalten.

c. Aus selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff. Das wie unten beschrieben in einer Kohlensäureatmosphäre dargestellte, wegen eines Gehalts an P_2H_4 selbstentzündliche Gas wird durch eine weite Röhre in ein kleines, zum grössten Theil mit starker Salzsäure gefülltes Waschfläschchen geleitet. In Folge der Zersetzung des dampfförmigen Phosphorwasserstoffs P_2H_4 durch die Salzsäure scheidet sich in derselben fester, gelber Phosphorwasserstoff, P_2H, ab.

Das austretende Gas wird in kleinen Cylindern über Wasser aufgefangen und ist nicht selbstentzündlich.

d. Aus Phosphoniumjodid und Kalilauge siehe bei Phosphoniumjodid S. ~~[illegible]~~ 335 a.

2. Eigenschaften des Phosphorwasserstoffgases [1]).

a. Brennbarkeit. Das in einem kleinen Cylinder über Wasser aufgesammelte Gas wird entzündet, wobei man, um das Gas rasch heraus-

[1]) Dass das Gas sehr giftig ist, sei hier erwähnt, damit Niemand die nöthige Vorsicht ausser Acht lässt. Der üble Geruch des Phosphorwasserstoffs behütet schon vor unbemerktem Einathmen.

zutreiben und hierdurch eine grosse Flamme zu erhalten, Wasser in den Cylinder giesst.

Vor der Entzündung des Gases, welches aus dem Phosphor und Kalilauge enthaltenden Entwickelungsgefäss durch eine Röhre austritt (S. 332, b.), ist sehr zu warnen, denn wenn die Luft aus dem Apparat noch nicht völlig ausgetrieben, oder wenn bei etwas nachlassender Gasentwickelung in Folge der Condensation der Alkoholdämpfe Luft in das Gefäss eingesaugt worden war, so kann dieses unter Explosion zertrümmert werden. Dass hierbei der in ziemlicher Menge vorhandene, geschmolzene Phosphor brennend umhergeschleudert wird, ist selbstverständlich; dann dürfte es zu spät sein, gefährlichen Verwundungen aus dem Wege zu gehen.

b. Entzündung des Phosphorwasserstoffs in Chlorgas. Ein mit Chlor gefüllter Cylinder ist mit seiner durch eine Glasplatte geschlossenen Mündung in eine mit Wasser gefüllte Schale zu stellen. Nach Wegnahme der Glasplatte wird das Wasser im Cylinder schon einige Centimeter steigen und man kann nun die in das Wasser der Schale getauchte Röhre, aus welcher nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas langsam in einzelnen Blasen austritt, unter den mit Chlor gefüllten Cylinder gelangen lassen. Dabei ist Letzterer mit der Hand oder durch ein Stativ fest zu halten, da mitunter etwas heftige Erschütterungen eintreten, denn nicht jede einzelne Blase entzündet sich sofort. Das Gas verbrennt mit intensivem, grünlichem Lichte.

c. Phosphorwasserstoff und Salzlösungen von Schwermetallen. Die Reactionen lassen sich am bequemsten in Probirröhrchen ausführen, welche in der Art wie bei Fig. 122, S. 179 durch Glasröhren verbunden sind.

Phosphorwasserstoffgas, welches in Goldchloridlösung eingeleitet wird, bewirkt Ausscheidung von Gold in Form eines schwärzlichen Niederschlags.

Zuvor erhitzte Kupfersulfatlösung absorbirt Phosphorwasserstoffgas vollständig, unter Abscheidung von schwarzem Phosphorkupfer.

In Quecksilberchloridlösung ruft Phosphorwasserstoffgas einen gelben Niederschlag hervor, welcher eine Verbindung von Phosphorquecksilber mit Chlorquecksilber ist.

Aus Silbernitratlösung scheidet Phosphorwasserstoff augenblicklich schwarzes Phosphorsilber aus.

Statt das Gas in die Silberlösung zu leiten, kann man auch ein mit letzterer benetztes oder beschriebenes Papierblatt in den Gasstrom halten; sofort tritt intensive Schwärzung ein.

Dieser Niederschlag leitet den galvanischen Strom sehr gut und kann daher benutzt werden, Gegenstände von Gyps, Wachs etc. für galvanoplastische Zwecke mit einem leitenden Ueberzug zu versehen. Die Objecte sind gleichmässig mit Silberlösung zu bestreichen und in ein Gefäss zu hängen, in welches Phosphorwasserstoffgas eingeleitet wird (Weiteres siehe bei Kupfer).

§. 9.

Phosphoniumjodid, PH_4J.

1. Darstellung.

Phosphoniumjodid kann nach folgendem Verfahren in reichlicher Menge dargestellt werden.

10 Thle. gut abgetrockneter, gelber Phosphor werden in einem tarirten Kölbchen abgewogen und mit Schwefelkohlenstoff übergossen. Die erhaltene Lösung, welche nicht klar zu sein braucht, giesst man dann in eine Retorte und fügt durch deren Tubulus nach und nach 17·5 Thle. Jod hinzu, wobei man durch Umschwenken und wenn nöthig durch Abkühlen (Eintauchen der Retorte in kaltes Wasser) die Reaction regulirt.

Ist alles Jod zur bräunlichen Flüssigkeit gelöst, so wird die Retorte mit Vorlage versehen und in kochendes Wasser gestellt, so dass der Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Wegen der leichten Entzündlichkeit desselben hüte man sich, eine Gasflamme in die Nähe des Retortenhalses zu bringen.

Wenn der meiste Schwefelkohlenstoff übergegangen ist, so vertausche man den soliden Kork der Retortentubulatur mit einem doppelt durchbohrten, dessen eine Bohrung von einem Glasstäbchen verschlossen ist. Die andere Bohrung trägt eine Röhre, durch welche (mittelst Chlorcalcium oder Schwefelsäure) wohlgetrocknete Kohlensäure langsam während der ganzen weiteren Operation einströmt [1]). So ist bald aller Schwefelkohlenstoff verdunstet und es bleibt eine braungelbe, zähflüssige Masse zurück.

Ein Hahntrichter wird jetzt luftdicht in die zweite Bohrung des Korkes geschoben und die Retorte an Stelle der Vorlage mit einer 70 bis 80 cm langen und 2 cm weiten Glasröhre verbunden, welche mit ihrem anderen Ende in einen grossen, tubulirten Glaskolben eingepasst ist, Fig 211.

Sobald die Retorte sich abgekühlt hat, was durch Eintauchen in kaltes Wasser zu beschleunigen ist, werden 5 Thle. Wasser in kleinen Portionen durch den Hahntrichter eingelassen.

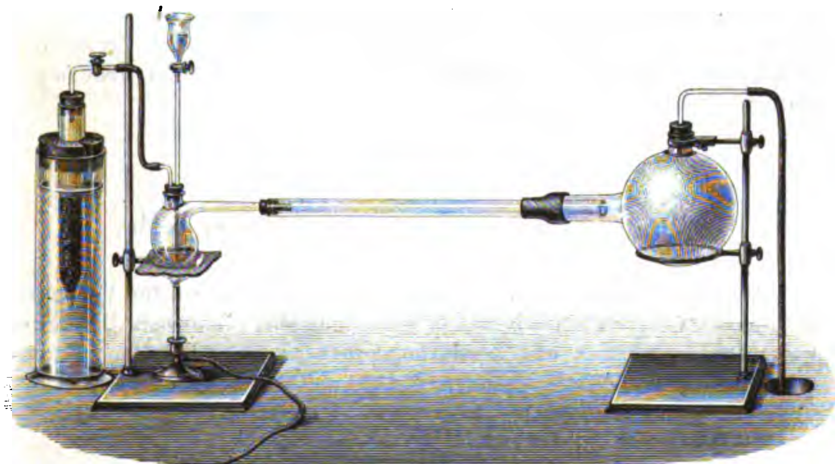
Sofort oder bei gelindem Erwärmen tritt lebhafte, mitunter stürmische Reaction ein, es entweichen Ströme von Jodwasserstoff, welche nebst der stets langsam durch den Apparat fliessenden Kohlensäure dem Abzug zugeführt werden und es bilden sich schwere Dämpfe von Jodphosphonium, die im Retortenhals, in der langen Röhre und der Vorlage zur Verdichtung gelangen.

---

[1]) Um das Eintreten von Luft und hierdurch veranlasste Explosionen zu vermeiden.

Durch schwaches Erwärmen unterstützt man die Reaction, sobald das Aufschäumen nachlässt und treibt schliesslich, nachdem die Retorte bis zum Glühen erhitzt worden war, die im Retortenhals befindlichen Phosphoniumjodidkrystalle durch Erwärmen bis in die lange Röhre, aus welcher sie nach beendigter Operation leicht mit Hülfe eines langen Glasstabs herausgestossen werden können. Da sich das Jodphosphonium

Fig. 211.



an feuchter Luft sehr rasch zersetzt, so ist es alsbald in gut zu verschliessenden Gläsern aufzubewahren.

Soll das beschriebene Verfahren als Vorlesungsversuch dienen, so sind etwa 3·3 g Phosphor nebst 5·8 g Jod und 1·7 g Wasser, oder 5 g Phosphor, 8·7 g Jod und 2·5 g Wasser als passende Quantitäten zu benutzen. Damit der Versuch nicht zuviel Zeit in Anspruch nimmt, so könnte die Operation bis zum Wasserzusatz vor der Vorlesung ausgeführt werden. Jedenfalls ist aber dann der ganze Apparat mit trockner Kohlensäure zu füllen.

2. Zersetzung.

a. Mit Wasser oder Kalilauge. Wird Phosphoniumjodid in einem sehr kleinen Cylinder oder weiten Reagenzrohr mit etwas Wasser oder Kalilauge übergossen, so findet lebhaftes Aufbrausen statt. Während Jodwasserstoff in der Flüssigkeit zurückbleibt, entweicht nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das in dem Cylinder enthaltene Gas kann ohne Gefahr entzündet werden.

Hat man Phosphoniumjodid in genügender Menge zur Verfügung, so kann es in der angegebenen Weise sehr bequem als Material zur Bereitung reinen, wasserstofffreien Phosphorwasserstoffs benutzt werden.

Man füllt das mit kleinen Glasstückchen vermischte, grob zerkleinerte Jodid in ein kleines Gasentwickelungskölbchen und verschliesst dieses mit einem Stopfen, welcher ausser dem Gasleitungsrohr eine Hahntrichterröhre trägt. Der Trichter wird mit Kalilauge gefüllt, die man tropfenweise auf das Phosphoniumjodid herabfliessen lässt. 7·8 g des Letzteren geben 1 l nicht selbstentzündliches Gas.

b. Entflammung durch Salpetersäure. Auf Phosphoniumjodid, welches sich in einem Uhrglas befindet, lässt man aus einer Glasröhre einen Tropfen rauchender Salpetersäure herabfallen. Die Zersetzung findet unter schwachem Verpuffen und Ausstossung violetter Joddämpfe statt.

§. 10.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4.

Die Darstellung dieser Verbindung für sich allein ist für Vorlesungen doch etwas umständlich und es wird genügen, wenn man Bildungsweisen, Eigenschaften und Zersetzungsproducte dieses Körpers an dem mit seinem Dampf beladenen für sich nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgas, PH_3, beobachtet.

1. Darstellung des selbstentzündlichen Gases.

a. Aus Phosphorcalcium und Wasser.

α. Soll das Gas aufgefangen oder fortgeleitet werden, so ist eine kleine, mit warmem Wasser (60 bis 70°) gefüllte Waschflasche, Fig. 212, zu verwenden, deren Kork ausser der Gasleitungsröhre noch eine recht weite, gerade bis unter das Wasser reichende Glasröhre trägt.

Fig. 212.



Um die Luft aus dem Apparat zu vertreiben und somit Explosionen zu verhüten, lässt man in der Weise, wie bei Fig. 213 dargestellt ist, einen Strom von Wasserstoffgas in die Flasche eintreten und wirft alsdann nach Wegnahme des Gasentwickelungsapparats kleine Stückchen frischen Phosphorcalciums durch die weite Röhre in das Fläschchen.

Die Phosphorcalciumstückchen müssen so klein sein, dass sie nicht in der Röhre stecken bleiben und dadurch den Versuch vereiteln. Die Röhre braucht nur wenig in das Wasser einzutauchen, damit nicht in ihr selbst eine grössere Gasmenge gebildet wird und somit verloren geht.

Wenn nöthig, stosse man die Phosphorcalciumstückchen sofort mit einem starken Drath in die Flasche hinab. Um zu vermeiden, dass von den aufsteigenden Gasblasen viele in die weite Röhre treten, bedarf es nur eines geringen Umschwenkens, damit die Phosphorcalciumstückchen, welche gerade unter der Röhre herabgefallen sind, etwas zur Seite geschoben werden.

Nichtsdestoweniger wird doch von Zeit zu Zeit in der weiten Röhre eine schwache Verpuffung eintreten, welche aber ganz ungefährlicher Art ist.

Das entstehende Phosphorwasserstoffgas leitet man am besten in eine mit Wasser gefüllte Glasschale und kann dann leicht beobachten,

Fig. 213.



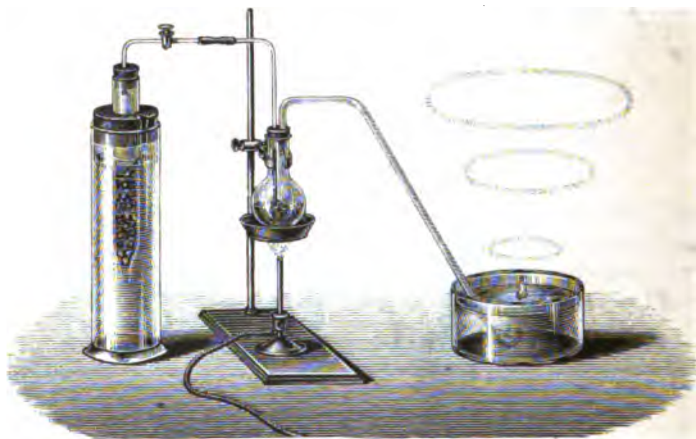
wie nach Austritt der das Entwickelungsgefäss füllenden Kohlensäure jede aufsteigende Gasblase sich von selbst entzündet und bei ruhiger Luft sehr regelmässig aufsteigende Rauchringe bildet.

β. Einfacher lässt sich die Bildung von selbstentzündlichem Gas in der Art zeigen, dass man frisches braunrothes Phosphorcalcium in einem Mörser etwas zerdrückt und dann in Wasser wirft, welches sich in einem hohen, nur zu $^1/_3$ gefüllten [1]) Glase befindet [2]).

[1]) Dies hat den Zweck, die bei der heftigen Gasentwickelung in die Höhe geschleuderten Phosphorcalciumstückchen im Gefäss zurückzuhalten. — [2]) Ich habe öfters die Erfahrung gemacht, dass nicht mehr ganz frisches Phosphorcalcium beim Uebergiessen mit einer mehrere Centimeter hohen Wasserschicht nicht oder erst nach längerer Zeit (10 bis 15 Minuten) spärlich selbstentzündliche Gasblasen lieferte, dass aber Phosphorcalciumstückchen von solcher Qualität sofort aufs Lebhafteste brennendes Gas entwickelten, wenn man sie nur mit ganz wenig Wasser zusammenbrachte oder in Gefässe warf, die innen von Wasser benetzt waren. Als Ursache dieser Erscheinung mag wohl die geringere Abkühlung gelten.

b. Aus Phosphor und Kalilauge. Ein kleines Kölbchen, Fig. 214, wird zur Hälfte mit concentrirter Kali- oder Natronlauge gefüllt, worauf man mehrere bohnengrosse Phosphorstückchen hineinwirft, dann den mit zwei Gasleitungsröhren versehenen Kork aufsetzt und nun am besten aus einem constanten Apparat durch einen raschen Strom von Wasserstoff [1]), welcher durch die bis zur Flüssigkeit herabreichende Röhre eintritt, alle Luft aus dem Gefäss und der weiten Gasleitungsröhre austreibt. Ist dies geschehen, so wird der Hahn geschlossen. Durch vorsichtiges Erhitzen des Kölbchens auf einem vorgewärmten, kleinen Sandbad

Fig. 214.



(nicht über dem Drahtnetz, denn beim Springen des Gefässes könnte brennender Phosphor und kochende Lauge in Folge eintretender Explosion umhergeschleudert werden) veranlasst man die Bildung von selbstentzündlichem und darum P_2H_4 Dampf enthaltenden Phosphorwasserstoffgas.

Sobald das Wasserstoffgas aus dem Apparat ausgetrieben ist, entzündet sich jede Gasblase, welche in der mit Wasser [2]) gefüllten Glasschale aufsteigt, und das Verbrennungsproduct bildet bei ruhiger Luft höchst

[1]) Mitunter wird Kohlensäure statt des Wasserstoffs empfohlen, um die Luft auszutreiben, dabei steigt aber nach Schluss des Hahns das Wasser der pneumatischen Wanne sehr leicht in das Entwickelungsgefäss zurück, da die Kohlensäure von der Kalilauge absorbirt wird. — [2]) Warmes Wasser ist darum zu empfehlen, weil der in geringer Menge destillirende Phosphor sonst in dem in das Wasser tauchenden Röhrentheil erstarren würde und vielleicht ein Verstopfen und Explodiren des ganzen Entwickelungsapparats veranlassen könnte. Auch durch Anwendung einer recht weiten Gasleitungsröhre lässt sich die Gefahr beseitigen und diese Anordnung wird bei gehöriger Vorsicht insofern vorzuziehen sein, als die entstehenden Rauchringe bei kaltem Sperrwasser viel regelmässiger und schöner ausfallen, als bei heissem Wasser, über welchem die Luft fortwährend bewegt ist.

regelmässige, immer grösser werdende weisse Rauchringe, deren einzelne Theilchen in fortwährendem Rotiren begriffen sind.

Wenn die Gasentwickelung die gewünschte Stärke erlangt hat, ist es rathsam, die Lampe entweder ganz zu entfernen oder ihre Flamme bedeutend zu verkleinern, denn sonst wird das Aufwallen des Kolbeninhalts häufig ein äusserst stürmisches, so dass die Flüssigkeit übersteigt und eine durch den fortgerissenen Phosphor veranlasste momentane Verstopfung der Röhrenleitung leicht gefährliche Explosion hervorrufen könnte.

Soll der Versuch beendet werden, so gebietet es die Vorsicht, das Gasleitungsrohr stets unter Wasser abgesperrt zu halten, wenn das heisse Sandbad nach Entfernung der Lampe weggenommen wird.

Die Gasentwickelung lässt sehr bald nach und hört fast vollständig auf. Dann öffnet man den Hahn des Wasserstoffapparats ein wenig und verdrängt das noch im Kolben enthaltene Phosphorwasserstoffgas durch reinen Wasserstoff, welchen man in langsamem Strom eintreten und so lange andauern lässt, als noch Phosphorwasserstoffgas im Kolbeninhalt aufperlt, und sich die Gasblasen an der Luft entzünden. Dann kann der Kork vom Entwickelungsgefäss abgenommen werden.

Dies ist wohl der sicherste und bequemste Weg, um vor Explosionen geschützt zu sein.

Eine andere Verfahrungsweise ist die, dass man das warme Wasser der Wanne in den Entwickelungskolben zurücksteigen lässt, was allmälig geschieht, wenn die Gasentwickelung aufhört und sich das vorhandene Gas abkühlt und zusammenzieht. Das unter anderen Verhältnissen oft so gefährliche Zurücksteigen des Absperrwassers in ein Entwickelungsgefäss ist im vorliegenden Fall mit keinerlei Nachtheil verbunden, bietet aber Schutz gegen das Eindringen von Luft, welche im Kolben Explosion hervorrufen könnte. Ist dieser völlig erkaltet, so nimmt man den Stopfen ab, wobei eine grosse Flamme aus dem Gefäss herausschlägt.

c. Selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus nicht selbstentzündlichem und salpetriger Säure. Das wie oben beschrieben durch Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge und Alkohol dargestellte nicht selbstentzündliche Gas wird zunächst durch eine in kaltes Wasser getauchte U-Röhre geleitet und tritt dann in eine mit reiner Salpetersäure [1]) von 1·34 specif. Gew. gefüllte kleine Glasschale, Fig. 215 (a. f. S.). Die aufsteigenden Gasblasen entzünden sich nicht von selbst, können aber mit einem Fidibus entflammt werden. Hierauf fügt man zum Inhalt der Schale zwei Tropfen rothe rauchende (salpetrige Säure enthaltende) Salpetersäure, und alsbald werden die nun durchstreichenden Gasblasen

[1]) Dieselbe muss frei von salpetriger Säure sein, was sich an der ganz schwach gelblichen Färbung erkennen lässt. Ist die Säure stark gefärbt, so treibt man zuvor die salpetrige Säure durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure aus.

sich bei der Berührung mit Luft fast alle von selbst entzünden. Ein grösserer Zusatz von rauchender Säure hebt die Selbstentzündungsfähigkeit wieder auf, indem das Gas dann weiter zersetzt wird.

Die beschriebene Einschaltung der abgekühlten U-Röhre ist nicht allein nöthig, um den Alkoholdampf zurückzuhalten, sondern auch um das Zurücksteigen der Salpetersäure in den Entwickelungskolben zu verhindern. Beim Nachlassen der Gasentwickelung aus irgend welchen Ursachen hört die Bildung von Alkoholdampf nicht sofort auf, und so kommt es, dass das Entwickelungsgefäss manchmal vorzugsweise Alkoholdampf enthalten kann, welcher sich bei plötzlicher Abkühlung durch Auslöschen der Gaslampe, Luftzug etc. fast momentan condensiren und ein Zurück-

Fig. 215.



steigen der als Absperrflüssigkeit dienenden concentrirten Salpetersäure veranlassen würde. Dass beim Zusammentreffen von concentrirter Salpetersäure mit kochender Kalilauge eine an sich schon, aber noch mehr durch die Gegenwart des Phosphors sehr zu fürchtende Explosion eintritt, bedarf keines Commentars.

d. Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff aus Phosphorkupfer, Cyankalium und Wasser. Durch Digestion von gelbem Phosphor mit nicht zu viel kochend heisser Kupfervitriollösung in einer Porcellanschale überzieht sich der geschmolzene Phosphor nach wenigen Minuten theils mit rothem Kupfer, theils geht er in schwärzliches Phosphorkupfer über, welchem noch basisch phosphorsaures Kupfer beigemengt ist. Durch Kochen der schliesslich immer mehr entfärbten Flüssigkeit mit dem öfters zu zerreibenden Bodensatz vollzieht sich diese Reaction sehr rasch. Da man nur ganz wenig Phosphorkupfer nöthig hat, so genügt ein bohnengrosses Phosphorstückchen vollständig.

Das unreine Phosphorkupfer wird nun durch zweimalige Decantation ausgewaschen und unter Wasser bis zum Gebrauch aufbewahrt, im Falle es nicht in der Vorlesung selbst dargestellt wurde.

Zur Ausführung des Versuchs bringt man eine Messerspitze voll Phosphorkupfer in ein kleines, in einer Schale stehendes Becherglas und lässt das Wasser möglichst ablaufen. Unterdessen wird Cyankalium in einem Mörser frisch gepulvert und eine Messerspitze des Pulvers unter das Phosphorkupfer gerührt. Nach einigen Augenblicken beginnt eine von heftigem Geprassel begleitete Entwickelung sich von selbst entzündenden Phosphorwasserstoffs, wobei schliesslich, da nur wenig Wasser vorhanden ist, eine solche Temperaturerhöhung eintritt, dass das Phosphorkupfer oder der ihm beigemengte Phosphor auch Feuer fängt und so der ganze Gefässinhalt in Brand geräth. In diesem Stadium unterbricht man den Versuch durch Auflegen einer Glasplatte auf das Becherglas, wodurch die Flamme im Innern des Gefässes aus Luftmangel erstickt.

Die Reaction ist wohl wesentlich auf den Austausch der Bestandtheile zwischen Cyankalium und Phosphorkupfer zurückzuführen, wobei Cyankupfer entsteht und Phosphorkalium gebildet wird, welches sich sofort mit dem vorhandenen Wasser in ganz analoger Weise wie Phosphorcalcium zersetzt.

2. Entflammung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs in reinem Sauerstoffgas.

a. Ein kleiner, zur Hälfte mit Sauerstoff, zur Hälfte mit Wasser gefüllter Cylinder wird in der Glaswanne, in welche Phosphorwasserstoff eintritt, umgestülpt. Während man den Cylinder fest mit der Kante seiner Mündung wider den Metallboden der Wanne drückt, lässt man einzelne Blasen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs zu dem Sauerstoffgas aufsteigen. Unter blitzartiger, blendender Feuererscheinung findet die Verbrennung statt, oft von ziemlich heftiger Erschütterung begleitet. Sollten mehrere Gasblasen sich nicht entzündet haben, so lasse man keine neue mehr hinzutreten, sondern beende den Versuch oder verwende einen neuen Sauerstoffcylinder; denn wenn sich eine etwas grössere Menge des Phosphorwasserstoffgases mit dem Sauerstoff mengt, ohne entzündet zu werden, so ist die Ursache davon wohl in einem bedeutenderen Gehalt der zuletzt eingetretenen Gasblasen an freiem Wasserstoff[1]) zu suchen und es kann daher nicht auffallen, wenn eine spätere sich entzündende Gasblase auch das angesammelte Knallgas entflammt und hierbei eine starke, unter Umständen mit Zertrümmerung des Cylinders verbundene Verpuffung bewirkt.

b. Als bequemer auszuführen, empfehle ich folgenden Versuch:

Ein kleiner Glascylinder wird über Wasser zu $^2/_3$ mit Sauerstoff gefüllt, und dann, mit Leder- und Glasplatte verschlossen, umgedreht. Eine Messerspitze voll frisches, etwas zerbröckeltes Phosphorcalcium wirft man nun in den Cylinder hinein und bedeckt ihn lose mit der

[1]) Derselbe bildet sich bekanntlich stets neben Phosphorwasserstoff, wenn Phosphor mit alkalischen Laugen erhitzt wird.

Lederscheibe [1]). Das Phosphorcalcium zersetzt sich mit dem Wasser und die im Cylinder aufsteigenden Gasblasen verbrennen mit schwachem Knall und grosser Lichtintensität, sobald sie mit der Sauerstoffatmosphäre zusammentreffen. Es ist rathsam nicht zu viel Phosphorcalcium auf einmal einzutragen, da sonst die Entflammung der rasch auf einander folgenden Gasblasen mit erschütternden Explosionen verbunden ist.

§. 11.

Fester Phosphorwasserstoff, P_2H oder P_4H_2?

Bildet sich beim Zusammentreffen der flüssigen resp. dampfförmigen Verbindung P_2H_4 mit Salzsäure.

Man gewinnt ihn als Nebenproduct bei der Darstellung des nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases PH_3, wenn Phosphorcalcium in concentrirte Salzsäure eingetragen oder selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch Salzsäure hindurchgeleitet wird (s. S. 332 a. und c.).

Im ersteren Fall erscheint der feste Phosphorwasserstoff als ein graugrünliches, im letzteren als ein gelbes Pulver. Die Identität beider Producte dürfte jedoch kaum über alle Zweifel erhaben sein.

Chloride des Phosphors.

§. 12.

Phosphortrichlorid (Phosphorchlorür), PCl_3.

1. Die Darstellung empfehle ich als Vorlesungsversuch folgendermaassen auszuführen:

In einer weithalsigen, auf Sandbad ruhenden Retorte, Fig. 216, befinden sich auf einer dünnen Schicht trocknen Sandes einige bohnengrosse Stücke wohl abgetrockneten Phosphors. Durch den Tubulus der Retorte wird ein durch concentrirte Schwefelsäure oder eine Chlorcalciumröhre gut getrockneter langsamer Chlorstrom durch eine weite Glasröhre eingeleitet. Die mit der Retorte luftdicht verbundene Vorlage muss durch auffliessendes Wasser gehörig kalt gehalten werden.

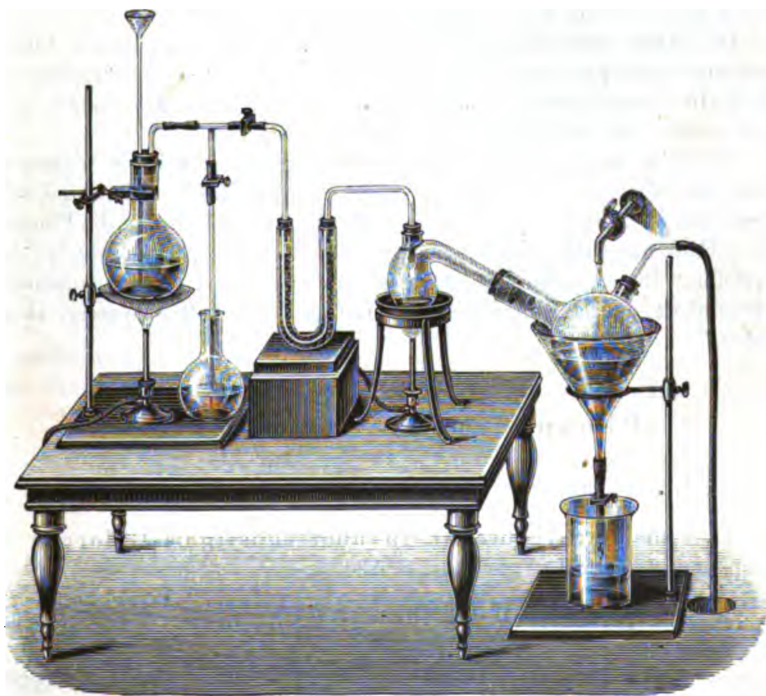
Die überschüssigen Gase etc., welche aus der Tubulatur der Vorlage entweichen, sind unbedingt in einen mit feuchtem Kalk und Holzkohle gefüllten Absorptionsthurm oder in einen gut wirkenden Abzug zu leiten,

---

[1]) Nicht mit der Glasplatte, da diese durch die Verpuffungen in die Höhe geworfen und zertrümmert würde.

da sie aufs empfindlichste belästigen. Sobald das Chlorgas mit dem Phosphor in Berührung kommt, entzündet sich dieser und brennt mit grünlicher Flamme. Damit sich kein Phosphorpentachlorid bildet, muss alsbald die Retorte so stark erhitzt werden, dass nicht das Chlor, sondern der Phosphordampf vorherrscht, was man leicht daran erkennt, dass nicht mehr der Phosphor im Chlor, sondern das aus der Röhre austretende Chlorgas im Phosphordampf brennt und sich somit an der Mündung der Gasleitungsröhre innerhalb der Retorte eine grünliche Flamme zeigt. Die

Fig. 216.



Regulirung des Chlorstroms erfordert durchaus die Anwesenheit einer der Seite 176 oder 177 angegebenen Abzweigungsvorrichtungen [1]). Bei zuviel Chlor bildet sich festes Pentachlorid, welches leicht den Retortenhals verstopfen könnte. Die Operation ist zu unterbrechen noch ehe aller Phosphor verschwunden ist.

Das Destillationsproduct, Phosphortrichlorid, bildet eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit [2]). Die hierbei entweichenden

[1]) Das überflüssige Chlor leitet man am besten durch einen Schlauch in die Abzugsöffnung des Tisches, event. in Natronlauge.

[2]) Die von Phosphortrichlorid, sowie von Phosphorpenta- und -oxychlorid ausgestossenen Dämpfe sind äusserst schädlich für die Respirationsorgane und

Dämpfe (phosphorige Säure und Chlorwasserstoff) röthen angefeuchtetes blaues Lakmuspapier sehr energisch.

2. Zersetzung des Phosphortrichlorids durch Wasser.

In ein kaltes Wasser enthaltendes Kölbchen oder Reagenzrohr wird etwas Phosphortrichlorid eingegossen. Anfangs findet keine Einwirkung statt, beim Umschwenken erwärmt sich allmälig der Inhalt des Gefässes und von dem unten befindlichen Trichlorid steigen Gasblasen (Chlorwasserstoff) in die Höhe; zuletzt gelangt die Flüssigkeit in heftiges Aufkochen, wobei Ströme von Chlorwasserstoffgas als dichte Nebel entweichen.

Die stark sauer reagirende Flüssigkeit enthält nun ausser Chlorwasserstoff noch phosphorige Säure, wie durch Erwärmen einer Probe mit Goldchloridlösung nachgewiesen werden mag; es scheidet sich dann metallisches Gold als brauner Niederschlag aus.

Wird die Zersetzung des Phosphortrichlorids mit heissem Wasser an Stelle des kalten ausgeführt, so ist gleich anfangs die Reaction eine sehr stürmische, es scheidet sich etwas amorpher Phosphor ab [1]) und die Flüssigkeit enthält nun Orthophosphorsäure; es ist deshalb zweckmässig, bei der Darstellung von phosphoriger Säure (s. d.) den sich von selbst erhitzenden Kolbeninhalt durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser abzukühlen.

§. 13.

Phosphorpentachlorid, PCl_5.

1. Bildungsweise.

a. Phosphor verbrennt in überschüssigem Chlorgas zu Phosphorpentachlorid. Versuch s. S. 184, e.

b. Phosphortrichlorid absorbirt Chlorgas und geht in Pentachlorid über.

Zu wenig Phosphortrichlorid, welches sich in einem mit doppelt durchbohrtem Kork verschlossenem Kölbchen befindet, leitet man wohlgetrocknetes Chlorgas. Die dasselbe zuführende, fast bis in das Trichlorid eintauchende Röhre muss sehr weit sein und auch die das unabsorbirte Gas dem Abzug zuleitende Röhre darf keinen zu kleinen Querschnitt haben. Nichtsdestoweniger tritt leicht Verstopfung ein. Sehr bald erstarrt ein Theil der Flüssigkeit zu festem blassgelben Pentachlorid; dann unterbreche man den Versuch.

---

erregen schon bei ziemlich geringer Einathmung Kopfweh und Fieber. Man schütze sich desshalb möglichst bei der Beschäftigung mit diesen Stoffen.

[1]) Nach A. Geuther tritt diese Ausscheidung nur bei arsenhaltigem Phosphorchlorür ein und besteht nicht aus Phosphor, sondern aus Arsen. (Jenaische Zeitschr. f. Naturwissenschaft. 1876. 3. Bd. II. Suppl. S. 122.

2. Zersetzungen des Phosphorpentachlorids.

Beim Oeffnen eines Phosphorpentachlorid enthaltenden Gefässes an der feuchten Luft bilden sich dichte, weisse Dämpfe von Phosphorsäure und Chlorwasserstoff; dieselben röthen blaues Lakmuspapier sehr energisch.

In Wasser geworfen zersetzt sich Phosphorpentachlorid mit demselben unter bedeutender Erhitzung und lautem Zischen zu Chlorwasserstoff und Orthophosphorsäure. Man hüte sich Wasser in ein Phosphorpentachlorid enthaltendes Gefäss gelangen zu lassen, da sofort Explosion eintreten würde.

Wird ganz wenig Wasser vorsichtig zu einer kleinen Menge in offenem Glase befindlichen Phosphorpentachlorids gebracht (etwa mit Hülfe einer Pipette), so bildet sich Phosphoroxychlorid, $POCl_3$ (s. u.), welches sich mit mehr Wasser schliesslich weiter zersetzt zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure.

Analog dieser Entstehungsweise des Phosphoroxychlorids findet auch die Zersetzung des Pentachlorids mit vielen Säuren, vorzugsweise organischen, Alkoholen etc. statt, wobei unter Bildung von Chlorwasserstoff und Phosphoroxychlorid entweder die Hydroxylgruppe (OH) in jenen Verbindungen durch Chlor ersetzt und also ein Säurechlorid etc. gebildet wird, oder an Stelle eines nicht zum Hydroxyl gehörigen Sauerstoffatoms zwei Chloratome treten; Letzteres ist der weniger häufige Fall. Experimente hierzu dürften in der Vorlesung über organische Chemie anzustellen sein.

§. 14.

Phosphoroxychlorid, $POCl_3$.

1. Bildungsweisen.

Es entsteht bei der Zersetzung von Phosphorpentachlorid durch ganz wenig Wasser, am besten in Form von Wasserdampf, welchen man zu dem in einem Kolben befindlichen Pentachlorid hinzuleitet.

Durch Destillation von Phosphorpentachlorid mit einer organischen Säure. Hierbei bildet sich meist das Chlorid der betreffenden Säure, welches sammt dem Oxychlorid überdestillirt; durch fractionirte Destillation lassen sich die beiden Producte in der Regel trennen.

Bei Anwendung von Oxalsäure ist dies nicht nöthig, denn die Zersetzung ergiebt neben Phosphoroxychlorid nur Kohlensäure, Kohlenoxyd und Chlorwasserstoffgas, $C_2H_2O_4 + PCl_5 = POCl_3 + 2HCl + CO + CO_2$.

2. Darstellung.

In eine geräumige tubulirte und mit gut abgekühlter [1]), gleichfalls tubulirter Vorlage versehene Retorte wird zunächst 1 Thl. trockne Oxal-

[1]) Am besten schaltet man einen Liebig'schen Kühlapparat ein.

säure gebracht und hierauf 2 Thle. Phosphorpentachlorid nachgefüllt. Mit Hülfe eines Glasstabs sind beide Materialien zu vermengen, die Reaction wird durch gelindes Erwärmen der Retorte über dem Drahtnetz eingeleitet und unterstützt; schliesslich ist durch stärkeres Erhitzen (auf 110⁰) das Phosphoroxychlorid überzudestilliren und sammelt sich dann als wasserhelle Flüssigkeit in der Vorlage. Die aus dem Tubulus der Vorlage entweichenden Gase müssen unbedingt dem Abzug zugeleitet werden, da sie in Folge ihres Gehalts an Chlorwasserstoff und nicht condensirten Phosphoroxychloriddämpfen äusserst belästigend sind.

§. 15.

Bromide des Phosphors, PBr_3 und PBr_5.

a. Phosphor vereinigt sich mit Brom unter Feuererscheinung je nach den Mengenverhältnissen zu Tri- oder -pentabromid.

Da selbst ganz kleine Phosphorstückchen, welche auf Brom geworfen werden, sehr gefährliche Explosionen verursachen, so demonstrire man die energische Vereinigung in folgender, ganz gefahrloser Weise:

In einem genügend weithalsigen [1]), ungefähr 1 l fassenden Kolben werden einige Tropfen Brom durch gelindes Erwärmen verdampft; dann ist ein erbsengrosses Phosphorstückchen, welches mit Fliesspapier vollkommen abgetrocknet wurde, in einem langgestielten und durch eine Korkscheibe gehaltenen Eisenlöffelchen in den Bromdampf einzutauchen. Es entwickeln sich weissgelbe Dämpfe und in wenigen Augenblicken entzündet sich der Phosphor und brennt mit ruhiger, gelblicher Flamme. Das Product, Phosphorpentabromid, bildet einen dichten, weissgelben Rauch.

Man halte eine mit Wasser gefüllte Schale bereit, um das Löffelchen sammt dem noch brennenden Phosphor darin einzutauchen. Der lästigen Dämpfe halber, welche bei diesem Versuch entweichen, stelle man denselben unter einer Abzugsvorrichtung an.

b. Die Darstellung der Bromverbindungen des Phosphors durch Vermischen der berechneten Quantitäten der in Schwefelkohlenstoff gelösten Elemente lässt sich demonstriren, indem man zu einigen Cubikcentimetern einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff [2]) tropfenweise eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zufügt. Die schwarzbraune Bromlösung wird alsbald unter stürmischem Aufwallen entfärbt. Setzt man nach und nach soviel Bromlösung zu, dass die Flüssigkeit gerade eine gelbe Farbe annimmt, so ist Brom im Ueberschuss vorhanden und Pentabromid gebildet worden. Wird nun die Flüssigkeit auf

[1]) Das Eisenlöffelchen muss eingeführt werden können. — [2]) Auf die Handhabung dieser Lösung Bezügliches s. S. 316, *α*.

ein grosses Uhrglas gegossen, so ist in wenigen Augenblicken die Hauptmasse des Schwefelkohlenstoffs verdunstet und es hinterbleibt Phosphorpentabromid als ein dichte Dämpfe ausstossender, weissgelber Rückstand. War zu wenig Brom zugefügt worden, so erhält man weisse, ölartige Tropfen von unreinem Tribromid. Beide Producte zersetzen sich beim Uebergiessen mit ein wenig Wasser, indem Bromwasserstoff und phosphorige resp. Phosphorsäure entsteht. Das Wasser reagirt in Folge dessen stark sauer.

§. 16.

Jodide des Phosphors.

Wie die Bromide so können auch die Jodide des Phosphors durch Vermischen der in Schwefelkohlenstoff gelösten berechneten Quantitäten der beiden Elemente dargestellt werden. Die Reaction eignet sich indessen kaum zu einem Vorlesungsversuch.

Beim Ueberleiten von trocknem, nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas über schwach erwärmtes Jod verwandelt sich dieses in eine geschmolzene, rothbraune Masse, welche aus Phosphorbijodid besteht, während Phosphoniumjodid in geringer Menge sublimirt.

§. 17.

Sulfide des Phosphors.

1. Bildungsweisen.

a. Von den sehr zahlreichen Verbindungen des Phosphors mit Schwefel lassen sich einige durch directe Vereinigung der Elemente bei niederer Temperatur darstellen, und man kann deshalb gelben Phosphor, welcher sich unter kaltem oder heissem Wasser befindet, geradezu mit kleinen Schwefelstückchen in Berührung bringen, um jene niederen Sulfide herzustellen. Der Schwefel schmilzt alsbald in den Phosphor hinein und bildet eine hellgelbe, auch beim Erkalten flüssige Masse, welche aus den Verbindungen P_4S und P_2S besteht. Unter 0^0 würden diese Producte krystallinisch erstarren.

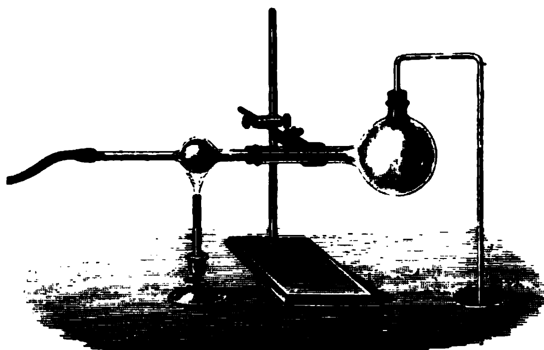
b. Die höheren Sulfide bilden sich nicht bei so niedriger Temperatur, als dass die Vereinigung der Elemente unter Wasser ausgeführt werden könnte. Beim Zusammenschmelzen von gelbem Phosphor mit Schwefel entstehen jedoch sehr gefährliche Explosionen und man ist deshalb veranlasst, rothen (sogenannten amorphen) Phosphor zu verwenden und die Reaction in einer Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen.

Um den Versuch auszuführen, wird ein wenig rother (sogenannter amorpher) Phosphor mit etwas Schwefel vermengt in eine Kugelröhre, Fig. 217, gebracht, deren weite Röhre in eine Vorlage mündet.

Die Luft ist aus dem Apparat durch trockne Kohlensäure entfernt zu halten, indem man dieses Gas während der ganzen Operation in langsamem Strom durch die Kugelröhre eintreten lässt. Dann wird die Kugel soweit vorsichtig erwärmt, dass die Reaction eintritt.

Unter heftiger Erhitzung vollzieht sich die Vereinigung der beiden Elemente und ein grosser Theil des Productes sublimirt als weissgelber Beschlag in den stromabwärts gelegenen Theil der Kugelröhre und in

Fig. 217.



die Vorlage; durch gelindes Erhitzen des Sublimats treibt man dasselbe grösstentheils in die Vorlage und unterbricht dann die Operation. Erst wenn die Kugelröhre erkaltet ist, wird die Vorlage abgenommen, damit keine Entzündung eintritt.

2. Zersetzung durch Wasser.

Phosphorsulfide zersetzen sich mit Wasser in Schwefelwasserstoff und phosphorige resp. Phosphorsäure; wenn man daher etwas Wasser in die Vorlage fliessen lässt, so entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoff, welches an seinem Geruch und an der Eigenschaft, mit Bleisalzlösung getränkte Papierstreifen zu schwärzen, erkannt werden mag.

Fügt man zu dem (trüben) Inhalt der Vorlage einige Tropfen Bleizuckerlösung, so scheidet sich sofort schwarzes Bleisulfid ab.

Arsen.

§. 1.

Eigenschaften.

1. Metallglanz.

Um dem käuflichen, meist mehr oder weniger schwärzlich angelaufenen Arsen, das für die krystallinische Modification desselben so charakteristische metallartige, stahlgraue Aussehen zu verleihen, muss die vorhandene dünne Oxydschicht entfernt werden. Dies geschieht schon durch Erhitzen des Arsens in einem trocknen Reagenzröhrchen, wobei sich ein geringes Sublimat bildet; schöner noch erhält das Arsen seinen Metallglanz, wenn man auf den Boden des Röhrchens etwas Jod bringt und hierauf die Arsenstücke legt. Beim Erhitzen sublimirt das Jod zum Arsen und dieses überzieht sich mit einer gelblichen Haut, welche bei stärkerem Erhitzen verdampft, indem sie sich an den kälteren Stellen des Reagenzrohres als rothgelbes Sublimat (Arsenjodür) anlegt und metallglänzendes Arsen zurücklässt.

Derselbe Zweck lässt sich auch durch Erwärmen des Arsens mit Lösung von unterchlorigsaurem Natrium erreichen.

2. Sublimationsfähigkeit des Arsens.

Getrocknete Kohlensäure wird durch eine 20 bis 30 cm lange Verbrennungsröhre geleitet, in welcher sich etwas Arsen befindet. Sobald die Luft ausgetrieben ist, erhitzt man das Arsen durch eine kräftige Gasflamme, bis es vollständig verdampft ist, und weiter stromab ein glänzendes, theils bleigraues, theils schwarzes Sublimat gebildet hat, welches die beiden Modificationen des Arsens, die krystallinische und die amorphe, darstellt.

3. Brennbarkeit im Sauerstoff.

a. Wird etwas Arsen auf einem Eisenblech an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, kaum sichtbarer Flamme zu Arsenigsäure-Anhydrid, welches sich als dichter, weisser Rauch erhebt.

b. In reinem Sauerstoffgas auf die Entzündungstemperatur gebracht, liefert das Arsen eine Flamme von äusserst hellem, weissem Lichte. Der Versuch kann in der Art ausgeführt werden, wie Fig. 25, S. 46 darstellt oder wie bei der Darstellung des Arsenigsäure-Anhydrids angegeben ist, s. a. f. S. §. 2, 1, a. Im ersten Falle ist der Versuch unter einer Abzugsvorrichtung auszuführen, im zweiten sind die nicht condensirten

Dämpfe, welche aus der Vorlage austreten, durch eine Röhre dem Abzug zuzuleiten.

Das Verbrennungsproduct, Arsenigsäure-Anhydrid, condensirt sich an den kalten Glaswänden als ein weisser Beschlag.

§. 2.

Arsenigsäure-Anhydrid, As_2O_3.

1. Darstellung.

a. Durch Verbrennung von Arsen. In die Kugel des Apparats Fig 217, S. 348 wird etwas trockner Sand gebracht und auf denselben ein Stückchen Arsen gelegt. Während ein langsamer Strom von Sauerstoffgas die Röhre passirt, erhitzt man das Arsen in der Kugel bis zu seiner Entzündung, welche mit sehr heller weisser Flamme erfolgt. Das Verbrennungsproduct, Arsenigsäure-Anhydrid, bildet einen dichten, weissen Rauch, der sich an den kälteren Stellen der Kugelröhre und in der Vorlage zu einem weissen, pulverigen Sublimat verdichtet. Die nicht condensirten Dämpfe sind dem Abzug zuzuleiten.

Wird eine dreiarmige Kugelröhre (s. bei Fig. 196, S. 307) verwendet, so kann man mit Bequemlichkeit nach dem vollständigen Verbrennen des ersten Arsenstücks ein zweites, dann ein drittes u. s. f. in die Kugel herabfallen lassen, und so eine ziemliche Menge des Anhydrids gewinnen. Sollten sich die Röhren schliesslich verstopfen, so muss der Versuch unterbrochen werden.

b. Quantitative Synthese und Formelberechnung des Arsenigsäure-Anhydrids s. S. 52, 4 und f.

c. Rösten von Arsenkies. Diese hüttenmännische Arbeit liefert das im Handel vorkommende Arsenik und es erscheint mir darum zweckmässig, diese Operation durch einen Vorlesungsversuch zu demonstriren.

Gepulverten Arsenikkies erhitzt man in dem einen horizontalen Arm der vielfach benutzten dreiarmigen Kugelröhre [1]), welche in der gezeichneten Weise, Fig. 218, mit einigen communicirenden, grossen Glaskugeln verbunden ist. Letztere repräsentiren die sogenannten Giftkammern, an deren Wänden sich das Arsenik niederschlägt. Ein Aspirator oder eine sonstige Saugvorrichtung versieht die Stelle des Fabrikschornsteins. Der Arsenikkies braucht nur wenig forterhitzt zu werden, sobald er einmal Glühhitze erreicht hat. Der dichte weisse Arsenikdampf hat in einigen

---

[1]) Es wird von Vortheil sein, eine Kugelröhre verwenden zu können, deren horizontale Arme nicht enger als 1·5 cm sind. Statt durch den Stopfen verschlossen zu sein, könnte die verticale Röhre bis in das Wasser tauchen, doch dürfte dann leichter ein Springen der innen benetzten Glaswände beim Herabfallen der Oxyde eintreten.

Augenblicken die Kugeln innen mit Sublimat überzogen. Um die Erneuerung der abgerösteten Erze zu zeigen, entfernt man den Stopfen an dem abwärts gerichteten Arm der Kugelröhre und stösst das Erzpulver mit einem Glasstab in die Kugel. Das herabfallende glühende Erz löscht sich sofort in dem untergestellten Wassergefäss. Mit Hülfe eines Kartenblattes und des Glasstabs kann leicht eine neue Quantität Arsenikkies in die Röhre eingeführt werden.

Fig. 218.



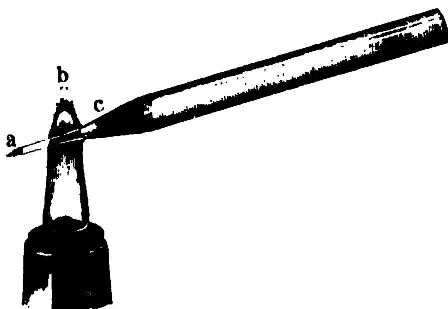
Eine gewöhnliche zweiarmige Kugelröhre kann mit demselben Effect benutzt werden, nur ist dann die Erneuerung der Beschickung nicht gut auszuführen. Eine ziemlich geringe Menge Arsenikkies liefert genug Arsenik, um alle Kugeln innen mit weissem Beschlag zu überziehen.

2. Versuche über Eigenschaften des Arsenigsäure-Anhydrids.

a. Reduction durch glühende Kohle. In die zugeschmolzene, lang ausgezogene Spitze eines federkieldicken Glasröhrchens, Fig. 219 (a. f. S.), bringt man einige Körnchen weissen Arseniks (*a*), schiebt einen Kohlensplitter (*b*) darüber, so dass dieser etwas vom Arsenik entfernt liegen

bleibt und erhitzt zunächst die Kohle durch eine kleine Flamme zum Glühen und dann das Arsenik. Sein Dampf streicht über die Kohle, wird hier reducirt und der entstandene Arsendampf sublimirt an den kälteren Theil der Röhre, wo er sich als ein schwarzer Spiegel (*c*), sogenannter Arsenspiegel, anlegt.

Fig. 219.



b. Lösungsmittel für Arsenik. In kaltem Wasser löst sich Arsenigsäure-Anhydrid nur sehr wenig.

In Salzsäure lösen sich beide Modificationen des Arseniks etwas leichter; aus dieser Lösung verflüchtigt sich beim Kochen Arsenchlorür, $As Cl_3$.

Dass die Lösung der glasartigen, amorphen Modification, in kochender Salzsäure beim Erkalten unter Lichtentwickelung Krystalle der anderen (krystallinischen) Modification ausscheidet, mag hier erwähnt sein; als Vorlesungsversuch lässt sich diese interessante Thatsache nicht verwerthen. Bezüglich der wässerigen Lösung des Anhydrids siehe folgenden Paragraph.

§. 3.

Arsenige Säure

ist hypothetisch; wahrscheinlich ist sie in der wässerigen Lösung des Anhydrids enthalten; beim Verdunsten des Wassers bleibt jedoch Anhydrid zurück.

1. Beim Erwärmen gepulverten Arsens mit verdünnter Salpetersäure entweichen braunrothe Dämpfe und die Flüssigkeit enthält arsenige Säure resp. Anhydrid gelöst, wie durch Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden kann, welches in der etwas verdünnten Flüssigkeit einen gelben Niederschlag von Arsensulfür erzeugt.

In Kali- und Natronlauge löst sich das Arsenigsäure-Anhydrid mit Leichtigkeit, indem arsenigsaure Salze, Arsenite, entstehen.

2. Reactionen der arsenigen Säure (resp. der wässerigen Lösung des Anhydrids) und ihrer löslichen Salze.

Schwefelwassserstoffwasser färbt die wässerige Lösung des Arseniks gelb, ohne einen Niederschlag zu bewirken; fügt man dann eine

Säure, z. B. Salzsäure zu, so scheidet sich sofort Arsentrisulfid, As_2S_3, als gelber Niederschlag aus. Neutrale oder alkalische Lösung arsenigsaurer Salze werden gleichfalls erst nach Zusatz überschüssiger Salzsäure gefällt.

Der Niederschlag von Arsentrisulfid wird von Kali- oder Natronlauge, von Ammoniak, ferner von alkalischen Carbonaten und Sulfiden, z. B. Ammoniumsulfid gelöst und durch Säuren wieder abgeschieden.

Salpetersaures Silber erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine oder nur ganz geringe Trübung; wird aber etwas Ammoniak beigefügt, so bildet sich arsenigsaures Silber, Ag_3AsO_3, als gelber Niederschlag. Nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit setzt man etwas Ammoniak hinzu, sodass sich der Niederschlag auflöst und erhitzt die so erhaltene Lösung zum Sieden; es scheidet sich metallisches Silber als graues Pulver aus, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

Die wässerige Lösung des Anhydrids wird leicht durch Kupfer reducirt; so überzieht sich ein blankes Kupferblech, welches in die mit etwas Salzsäure versetzte, kochend heisse Lösung getaucht wird, alsbald mit einer grauen Rinde von Arsenkupfer. Diese Erscheinung tritt auch bei sehr grosser Verdünnung der Arsenlösung ein und eignet sich daher als empfindliche Reaction auf arsenige Säure.

Aus der salzsauren Lösung der arsenigen Säure fällt ein eingetauchtes blankes Zinkblech sofort Arsen als schwarzes Pulver. Gleichzeitig enthält das entweichende Wasserstoffgas Arsenwasserstoff.

Schwefelsaures Kupfer bewirkt in neutralen Lösungen von Arseniten einen gelbgrünen Niederschlag von arsenigsaurem Kupfer.

Arsenige Säure in überschüssiger Kali- oder Natronlauge gelöst, giebt auf Zusatz von ein wenig verdünnter Kupfersulfatlösung keine Fällung, sondern eine blaue Flüssigkeit. Wird Letztere zum Sieden erhitzt, so scheidet sich Kupferoxydul als rother Niederschlag aus; die Lösung enthält dann arsensaures Alkali.

Frisch gefälltes und ausgewaschenes Eisenhydroxyd wird in eine wässerige Lösung von arseniger Säure eingetragen, einige Minuten unter öfterem Umrühren stehen gelassen und dann abfiltrirt. Das Filtrat ist jetzt frei von Arsenik. Dieser Vorgang wird am besten so demonstrirt, dass man zu einer mit etwas Salzsäure versetzten Probe der ursprünglichen Arseniklösung und dann auch späterhin zur abfiltrirten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoffwasser fügt. Im ersteren Falle entsteht ein kräftiger Niederschlag von Arsensulfür, im anderen bleibt die Flüssigkeit klar — vorausgesetzt, dass das Eisenhydroxyd gehörig im Ueberschuss war und lange genug wirken konnte.

Diese Reaction beweist die Anwendbarkeit des Eisenhydroxyds als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen. Die wichtigen Reactionen, welche auf der Bildung und Zersetzung des Arsenwasserstoffs und Schwefelarsens beruhen, siehe weiter unten.

§. 4.

Arsensäure, AsO_4H_3.

1. Bildungs- und Gewinnungsweisen.

a. Darstellung durch Digestion von Arsenik oder Arsen mit concentrirter Salpetersäure. In der Wärme entsteht hierbei Arsensäure unter starker Entwickelung braunrother Dämpfe.

Der Versuch ist am besten in einem Glaskolben auszuführen, welcher über dem Drahtnetz erwärmt wird.

b. Bildung durch Oxydation von arseniger Säure mittelst Chlor und Königswasser. Arsenigsäure-Anhydrid in wässeriger Lösung wird durch eingeleitetes Chlor oder zugefügtes Chlorwasser zu Arsensäure oxydirt.

Auch in Königswasser löst sich Arsenigsäure-Anhydrid beim Erhitzen zu Arsensäure, gleichzeitig entweicht aber etwas Arsenchlorid in Dampfform und die Operation ist deshalb entweder in sehr kleinem Maassstab im Reagenzrohre oder in einer mit Vorlage versehenen Retorte vorzunehmen. Der Uebergang der arsenigen Säure in Arsensäure kann durch die Reaction mit Magnesiamixtur nachgewiesen werden (s. u.).

c. Arsenige Säure und Brom. Wässerige Lösung der arsenigen Säure entfärbt zugefügtes Bromwasser augenblicklich; sobald Gelbfärbung der Flüssigkeit eintritt, ist Brom im Ueberschuss und alles Arsen als Arsensäure vorhanden, welche durch Magnesiamixtur charakterisirt werden kann.

d. Arsenige Säure und Jod. Die wässerige Lösung der arsenigen Säure entfärbt zugefügte Lösung von Jod in Jodkalium bei gelindem Erwärmen. Im Uebrigen verfahre man wie bei Brom.

e. Arsenige Säure und unterchlorigsaures Natrium. Beim Vermischen der wässerigen Lösungen und gelindem Erwärmen vollzieht sich die Oxydation äusserst leicht.

2. Arsensaure Salze.

a. Bildungsweisen.

α. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; sie können auch erhalten werden, wenn man zu salpetersaurem Kalium, welches in einem trocknen Reagenzröhrchen stark über die Schmelztemperatur erhitzt ist, fein gepulvertes Arsen mit Hülfe eines Kartenblattes einstreut. Unter lebhaftem Aufschäumen verbrennt das Arsen mit bläulich fahler Flamme und die geschmolzene Masse enthält arsensaures Salz.

Wird chlorsaures Kalium statt des Salpeters verwendet, so ist die

Verbrennung des Arsens von weisslichem, sehr glänzendem Lichte begleitet.

Ein inniges Gemenge von feingepulvertem Arsen und chlorsaurem Kalium explodirt schon durch einen kräftigen Hammerschlag unter Feuererscheinung. Zu dem Versuch benutze man nur eine kleine Messerspitze des Gemisches und umwickle die Hand mit einem Tuch, da oft kleine Arsenkörnchen brennend umherfliegen.

β. Die normalen Arsenate der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich, werden aber von Säuren gelöst. Man erhält sie durch Zersetzung der betreffenden Metallsalze durch arsensaures Kalium oder Natrium.

b. Reactionen der Arsensäure und ihrer löslichen Salze.

Salpetersaures Silber bewirkt in neutralen Lösungen der Arsenate einen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silber, $Ag_3 As O_4$.

Schwefelsaures Kupfer fällt blaugrünes Kupferarsenat.

Schwefelsaures Magnesium mit Chlorammonium und Ammoniakflüssigkeit versetzt giebt mit der Lösung eines arsensauren Salzes einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumarsenat, $Mg NH_4 As O_4 + 6 H_2 O$ (analog der Orthophosphorsäure-Reaction).

Schwefelwasserstoff (-wasser) wirkt in der Kälte sehr langsam, rascher beim Erhitzen auf die angesäuerte Lösung von Arsensäure oder deren Salze, indem unter Reduction Arsentrisulfid gebildet und nebst freiem Schwefel ausgeschieden wird.

§. 5.

Arsenwasserstoffgas, $As H_3$.

Dieses höchst giftige Gas wird in reinem Zustand durch Auflösen von Arsenzink in verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Da aber alle Reactionen des Arsenwasserstoffs ebensogut mit Wasserstoffgas ausgeführt werden können, welchem eine höchst geringe Quantität Arsenwasserstoff beigemengt ist, so wird man in Vorlesungen auf die Darstellung des reinen Arsenwasserstoffs verzichten, um so mehr, als das Experimentiren mit demselben seiner furchtbaren Giftigkeit halber eine gefährliche und nur unter ganz besonderen Vorsichtsmaassregeln ausführbare Arbeit ist.

1. Bildungsweise und Zersetzung durch Wärme.

Arsenwasserstoffgas bildet sich beim Zusammentreffen von arseniger oder Arsensäure mit nascirendem Wasserstoff.

Man hat also nur nöthig, einige Tropfen einer Lösung von arseniger

oder Arsen-Säure oder eines ihrer Salze zu Zink hinzuzufügen, welches mit verdünnter Schwefelsäure übergossen ist.

Der hierzu dienende und gleichzeitig zur Veranschaulichung der wichtigsten Eigenschaften des Arsenwasserstoffs geeignete Apparat, Fig. 220, besteht aus einem nicht zu kleinen, mit reinem (arsenfreiem) Zink und reiner (arsenfreier) verdünnter Schwefelsäure beschickten Wasserstoffentwickelungsgefäss *A*, einer Chlorcalcium enthaltenden Trockenröhre *a* und der an mehreren Stellen verengten Glasröhre *d* aus ziemlich schwerschmelzbarem Glase.

Da die Wasserstoffentwickelung aus reinem Zink nur sehr langsam stattfindet, so ist man genöthigt, um einen genügend kräftigen Gasstrom

Fig. 220.



zu erhalten, einige Tropfen Platinchloridlösung durch das Trichterrohr in den Entwickelungskolben zu spülen, worauf dann nach wenigen Augenblicken stärkere Gasentwickelung erfolgt. Wenn angenommen werden kann, dass alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, entzündet man das aus der aufwärts gebogenen Röhre ausströmende Gas. Die Wasserstoffflamme muss fast unsichtbar sein und darf an eine hineingehaltene Porcellanschale keine dunkle Flocken absetzen.

Nun spült man einen [1]) Tropfen einer Lösung von arseniger oder Arsen-Säure oder eines Salzes dieser Säuren durch die Trichterröhre mittelst der Spritzflasche in den Entwickelungskolben hinab und nach

---

[1]) Bei zuviel Arsenflüssigkeit wird die Gasentwickelung meist so stürmisch, dass der Kolbeninhalt übersteigt und der Versuch verdorben ist.

wenigen Augenblicken verändert die Wasserstoffflamme ihr Aussehen; sie wird bläulich weiss und entsendet weisse Dämpfe von Arsenigsäure-Anhydrid. Hält man jetzt eine Porcellanschale in die Flamme, so entstehen sofort braunschwarze, glänzende Arsenflecken.

Um einige solcher Arsenflecken weiter behandeln zu können, lässt man sie sich im Innern mehrerer Porcellanschalen bilden und hebt diese bis späterhin auf.

Die Zerlegung des Arsenwasserstoffs durch schwache Glühhitze wird nun durch Erhitzen der Reductionsröhre, wie die Fig. 220 zeigt, ausgeführt. Will man den entstehenden Arsenspiegel, in einer Röhre eingeschmolzen, bei den Zuhörern circuliren lassen, so erhitzt man eine passende Stelle der Röhre, sodass sich etwas weiter stromab ein schöner Arsenspiegel bildet, entfernt dann den Wasserstoffapparat und schmilzt die dünn ausgezogenen Röhrentheile in der Gasflamme ab.

Zur näheren Charakteristik des Arsenfleckes im Porcellanschälchen giesst man einige Tropfen von gelöstem unterchlorigsaurem Natrium (Bleichflüssigkeit) in dasselbe, wodurch der Fleck sofort verschwindet.

Salpetersäure von 1·2 bis 1·3 specif. Gew. löst einen Arsenfleck schon in der Kälte, oder bei ganz geringem Erwärmen.

2. Arsenwasserstoff und Silberlösung.

Nachdem an dem vorstehend beschriebenen Apparat die Reductionsröhre entfernt worden war, leitet man das Gas durch eine abwärts führende Röhre in etwas neutrale Silberlösung. Sehr bald — nöthigenfalls nach erneutem Zusatz einiger Tropfen der arsenige Säure etc. enthaltenden Lösung durch die Trichterröhre des Gasentwickelungsapparats — entsteht ein schwarzer Niederschlag von fein zertheiltem, metallischem Silber, indem der Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydirt wird.

§. 6.

Arsentrichlorid, $AsCl_3$.

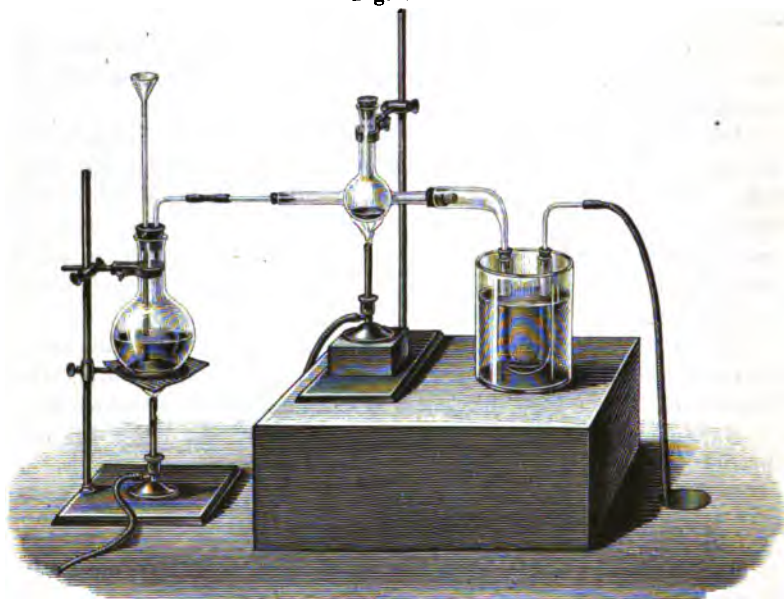
1. Bildungs- und Gewinnungsweisen.

a. Fein gepulvertes Arsen entzündet sich bei gewöhnlicher Temperatur in Chlorgas und verbrennt zu einem dichten, weissen Rauch, siehe Fig. 129, S. 184.

b. Die Gewinnung des Productes nach dieser Reaction kann mit demselben Apparat ausgeführt werden, welcher zur Darstellung des Schwefelchlorürs benutzt wurde, Fig. 221 (a. f. S.) In die Kugel legt man einige erbsengrosse Arsenstückchen, leitet einen wohl getrockneten Chlorstrom durch die Röhre und erhitzt die Kugel vorsichtig bis zur Entzündung des Arsens. Das entstehende Chlorarsen verdichtet sich in

der gut abgekühlten Vorlage, welche luftdicht an der Kugelröhre befestigt sein muss. Das übersohüssige Chlorgas sammt den nicht condensirten,

Fig. 221.



höchst giftigen Chlorarsendämpfen ist dann in einen sehr gut ziehenden Abzug, event. in einen mit Natronlauge gefüllten Cylinder zu leiten.

c. Wird arsenige Säure mit concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt, so entweicht Arsenchlorür.

In einer kleinen tubulirten Retorte erhitzt man eine Lösung von Arsenigsäure-Anhydrid in concentrirter Chlorwasserstoffsäure und fängt die entweichenden Dämpfe in einer etwas Wasser enthaltenden Vorlage auf. Sobald einige Tropfen übergegangen sind, unterbricht man die Destillation und beweist durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, dass im Destillat Arsen enthalten ist.

§. 7.

Arsentribromid, As Br_3.

1. Bildung.

Arsentribromid wird durch directe Vereinigung von Arsen mit Brom erhalten. Am besten löst man etwas Brom in Schwefelkohlenstoff, fügt ein wenig fein gepulvertes Arsen zu und schüttelt. Die braune Flüssigkeit wird hierbei alsbald entfärbt; durch Verdunsten derselben in einer Glasschale auf dem Wasserbad und darauf folgendem Abkühlen der

Schale (indem man diese auf kaltem Wasser schwimmen lässt) erstarrt die Flüssigkeit in wenigen Augenblicken zu strahligen, farblosen Krystallen von Arsentribromid.

2. Zersetzung durch Wasser.

Arsentribromid und Wasser zersetzen sich unter Ausscheidung schwerlöslichen Arsenigsäure-Anhydrids. Wird daher das bei 1 erhaltene krystallisirte oder flüssige Arsentribromid in dem Uhrglas mit einigen Tropfen Wasser zusammengebracht, so bildet sich sofort ein festhaftender, weisser Niederschlag.

§. 8.

Arsentrijodid, AsJ_3.

Wird aus einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff und gepulvertem Arsen durch gelindes Erwärmen im Reagenzrohr erhalten. Die ursprünglich violette Flüssigkeit zeigt sehr bald eine gelbbraune Farbe und hinterlässt beim Verdunsten auf einem Uhrglas ziegelrothe Krystalle.

Mit Wasser benetzt, werden diese nach wenigen Augenblicken in weisses, dichtes Arsenigsäure-Anhydrid verwandelt.

§. 9.

Arsenbisulfid, Realgar, $As_2 S_2$.

Diese Verbindung kann durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Arsen oder Arsenigsäure-Anhydrid dargestellt werden. Der Versuch dürfte in einem trocknen Reagenzröhrchen auszuführen sein, bietet aber keine besonderen Erscheinungen (Unterschied des Verhaltens von Phosphor und Arsen).

Das im Handel vorkommende rothe Arsenikglas, ein Gemenge von Arsenbisulfid, anderen Schwefelungsstufen des Arsens und Arsenik in wechselnden Verhältnissen, dient zur Herstellung des (sogenannten indianischen) Weissfeuers. Dasselbe ist eine innige Mischung von 2 Thln. feingepulvertem Arsenikglas mit 24 Thln. trocknem pulverisirtem Salpeter. Das Gemenge wird auf einen Ziegelstein geschüttet und durch eine Flamme entzündet.

§. 10.

Arsentrisulfid, Auripigment, As_2S_3.

1. Bildung.

Aus der mit einer Säure versetzten Lösung der arsenigen Säure oder ihrer Salze fällt Schwefelwasserstoff (-wasser) Arsentrisulfid als citrongelbes Pulver.

Aus angesäuerten Arsensäure-Lösungen wird erst beim Erhitzen Arsentrisulfid mit Schwefel vermengt niedergeschlagen.

2. Sulfarsenite.

Das Arsentrisulfid löst sich mit Leichtigkeit in alkalischen Sulfiden, z. B. Kalium- oder Ammoniumsulfid, indem den arsenigsauren Salzen entsprechende Sulfarsenite gebildet werden.

Eine Lösung, welche durch Sättigen von concentrirtem Ammoniumsulfid mit Arsentrisulfid bei gelinder Wärme hergestellt und filtrirt worden war, scheidet beim Vermischen mit viel Alkohol Ammoniumsulfarsenit $(NH_4)_3AsS_3$ als weissen krystallinischen Niederschlag ab.

Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure zu Sulfarsenitlösungen bewirkt Zersetzung dieser Verbindung, wobei Arsentrisulfid niederfällt und das alkalische Schwefelmetall unter Schwefelwasserstoffentwickelung zerlegt wird.

Arsentrisulfid (gefälltes und unter Wasser aufbewahrtes) löst sich auch leicht in Kali- oder Natronlauge und in Ammoniakflüssigkeit; dabei bildet sich Arsenit (arsenigsaures Salz) und Sulfarsenit (sulfarsenigsaures Salz). Aus dieser Lösung fällt verdünnte Salz- oder Schwefelsäure alles Arsen als Arsentrisulfid.

Die Salzlösungen vieler Schwermetalle werden durch die Lösungen der alkalischen Sulfarsenite niedergeschlagen, indem unlösliche Sulfarsenite der Schwermetalle entstehen. So scheidet die Lösung von Arsentrisulfid in möglichst wenig Kalium- oder Ammoniumsulfid aus Bleisalzen (Bleinitratlösung z. B.) einen rothgelben Niederschlag, $Pb_2As_2S_5$, ab, entsprechend einer hypothetischen Säure $H_4As_2S_5$.

3. Abscheidung des Arsens aus Arsentrisulfid.

Bei der Nachweisung des Arseniks in Vergiftungsfällen erhält man in der Regel das Arsen als Trisulfid, welches im Marsh'schen Apparat und auch durch Kohle nicht oder nur theilweise reducirt wird.

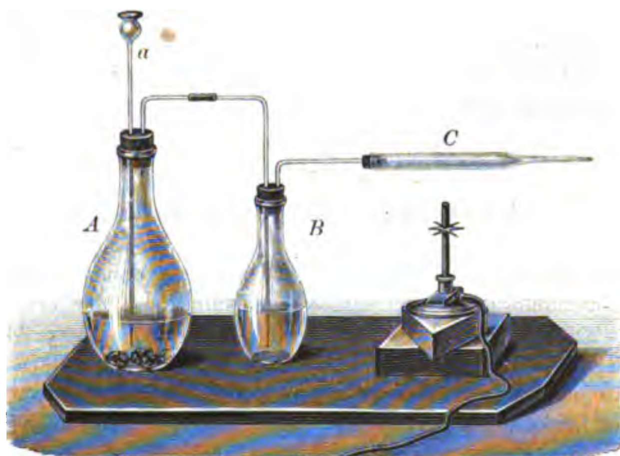
Dies geschieht aber vollständig, wenn das Schwefelarsen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen trocknem Cyankalium und ebensolchem kohlensaurem Natrium zusammengeschmolzen wird; alles Arsen sublimirt an die kältere Gefässwand als glänzender Arsenspiegel.

a. Als Vorlesungsversuch wird man diese Reaction nicht in einem kleinen Röhrchen, sondern mit nicht zu wenig Substanz in einem trocknen Reagenzrohr ausführen. In dasselbe bringt man zuerst eine kleine Messerspitze voll trocknes Arsentrisulfid, überschüttet dieses mit der etwa sechsfachen Quantität jenes **frisch bereiteten** und **trocknen** Gemenges aus Cyankalium und calcinirter Soda und erhitzt gelinde über der Gaslampe. Entweichen noch Wasserdämpfe, so wischt man die oben condensirten Tröpfchen mit einem gedrehten Filtrirpapierfidibus aus und erhitzt dann bis zum Glühen. Vollständige Trockenheit des Gemenges und der Reagenzröhre ist zum Gelingen des Versuchs durchaus nöthig.

b. Die Reduction wird sehr erleichtert und empfindlicher gemacht, wenn sie in einem Strom trockner Kohlensäure vollführt wird.

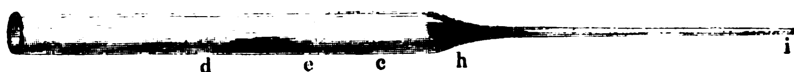
Dazu dient der Apparat Fig. 222. Im Kolben *A* wird aus Marmorstückchen und Salzsäure Kohlensäure-Anhydrid entwickelt, welches beim

Fig. 222.



Durchstreichen durch die mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche *B* getrocknet wird und dann in die Röhre *C* gelangt, in welcher sich das trockne Gemenge des Schwefelarsens (resp. des auf Arsen zu prüfenden Schwefelwasserstoffniederschlags) mit Cyankalium und Natriumcarbonat befindet. Fig. 223 stellt die Reductionsröhre deutlicher dar; bei

Fig. 223.



de liegt das Gemenge, welches zuerst im Kohlensäurestrom so lange gelinde erwärmt wird, bis alle etwa auftretenden Wasserdämpfe entfernt sind.

Dann erhitzt man die betreffende Stelle zum Glühen und beobachtet die Bildung eines sich gegen *h* hin anlegenden, glänzenden Arsenspiegels.

c. Um Arsensulfide in eine zur Nachweisung des Arsens im Marsh'schen Apparat geeignete Form zu bringen, schmilzt man in einem kleinen Porcellantiegel oder besser in einem trocknen Reagenzröhrchen (weil dieses durchsichtig ist) etwas Salpeter und erhitzt denselben noch über seine Schmelztemperatur. Dann lässt man getrocknetes Arsentrisulfid in ganz kleinen Portionen mit Hülfe eines Kartenblattes auf den Salpeter herabfallen und beobachtet eine von glänzender Feuererscheinung begleitete Verpuffung. Die Schmelze giesst man nun auf einen Stein oder in einen Porcellanscherben aus; sie enthält alles Arsen als arsensaures Kalium.

Da in der geschmolzenen Masse noch viel unzersetzter Salpeter vorhanden ist, welcher im Marsh'schen Apparat die Reaction beeinträchtigen würde [1]), so müsste zuvor die Salpetersäure durch Abdampfen der in Wasser gelösten Schmelze mit überschüssiger Schwefelsäure vollständig entfernt werden. Diese Operation dürfte aber für den Vorlesungszweck zu viel Zeit beanspruchen und wird deshalb nur anzudeuten, aber nicht auszuführen sein.

§. 11.

Arsenpentasulfid, $As_2 S_5$.

Natriumsulfarseniat, $Na_3 As S_4$, wird gewonnen durch Sättigen von Natriummonosulfidlösung mit Arsentrisulfid und der erforderlichen Quantität Schwefel, um Pentasulfid bilden zu können. Beim Abdampfen werden Krystalle der Verbindung erhalten, aus deren Lösung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Arsenpentasulfid sich als citrongelber Niederschlag abscheidet. Da sich derselbe vom Arsentrisulfid äusserlich nicht unterscheidet, so lässt sich die Addition von Schwefel nicht erkennen und der Versuch ist somit als uncharakteristisch zu bezeichnen.

Arsenpentasulfid löst sich leicht in alkalischen Sulfiden und Laugen, indem dabei die entsprechenden Sulfarsenate, resp. neben Arsenaten (arsensauren Salzen) im letzteren Falle entstehen. Zusatz von Chlorwasserstoffsäure schlägt Arsenpentasulfid aus diesen Lösungen unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, resp. ohne dieselbe, nieder.

---

[1]) Wird zu Zink, welches mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, etwas Salpetersäure oder Salpeterlösung gefügt, so hört momentan die Gasentwickelung auf und beginnt erst dann wieder, wenn alle Salpetersäure in Ammoniumsalz umgewandelt ist.

Antimon.

§. 1.

Eigenschaften.

a. Schmelzbarkeit. Ein Stück Holzkohle wird mit einer geringen Vertiefung versehen und in derselben ein erbsengrosses Antimonstückchen durch die Löthrohrflamme erhitzt. Wenn es zu einer Kugel geschmolzen ist, erhitzt man diese noch einen Augenblick stark und lässt sie dann auf einen horizontal liegenden Bogen weissen, glatten Schreibpapiers fallen, dessen Ränder einen Finger breit nach oben aufgebogen sind. Die Kugel zerspringt in zahllose glühende Körnchen, welche, weissen Rauch ausstossend, auf dem Papier kurze Zeit hin- und hergleiten und dasselbe bei der Berührung bräunen.

b. Sprödigkeit. Ein Stück Antimonmetall, welches in Papier gewickelt ist, wird auf dem Ambos stark mit einem Hammer geschlagen. Beim Oeffnen der Papierhülle zeigt sich das Antimon in Pulver verwandelt.

§. 2.

Explosives Antimon.

Unter dieser Bezeichnung versteht man eine Ablagerung von unreinem metallischem Antimon, welche bei der Zerlegung einer Antimontrichloridlösung durch einen sehr schwachen galvanischen Strom gebildet wird. Die hierbei entstehende metallglänzende Schicht zeigt die eigenthümliche Erscheinung, dass sie beim leisesten Ritzen mit einem scharfen Gegenstand oder beim Daraufleiten eines Inductionsfunkens augenblicklich unter Erglühen mit starkem Zischen und Ausstossen weisser Dämpfe zerspringt.

Zur Herstellung solchen Productes füllt man ein Becherglas mit der käuflichen Antimontrichloridlösung, *liquor stibii chlorati* (specif. Gew. 1·35), und bringt in dasselbe ein grösseres Stück gegossenen Antimons, dessen über die Flüssigkeit ragender Theil mit dem positiven (Kohlen-) Pol eines einzigen Bunsen'schen Elements in Verbindung steht. Dem Antimonstück gegenüber in der Entfernung von etwa 5 cm hängt man einige ausserhalb der Flüssigkeit mit einander in metallischer Berührung stehende dünne Platindrähte, welche mit dem negativen (Zink-) Pole des Elements in leitender Verbindung stehen, doch so, dass irgendwo in den Strom ein starker Wiederstand eingeschaltet ist. Derselbe kann durch einen etwa

200 m langen Kupferdraht bewirkt werden. Nach einigen Tagen haben sich die in die Flüssigkeit getauchten Drähte mit einem silberglänzenden Ueberzug bedeckt; sie werden dann mit Wasser abgespült und mit Fliesspapier vorsichtig abgewischt.

Statt wie R. Böttger angiebt, die Stromstärke durch Einschaltung eines sehr langen Drahtes zu mässigen, bediente ich mich mit ausgezeichnetem Erfolge eines Bunsen'schen Elements mittlerer Grösse, welches 1 bis 2 Tage vor Ausführung der Elektrolyse mit concentrirter Salpetersäure und angesäuertem Wasser beschickt worden war. Bis zum Gebrauch ist die Wirkung des Elements so schwach geworden, dass man den Strom direct in das Zersetzungsgefäss einführen kann. Der vom Zinkpol kommende Kupferdraht wird quer über das Becherglas gelegt, in welchem sich die Antimonlösung befindet; man schlingt dann einige recht dünne Platindrähte mit ihrem oberen Ende um den Kupferdraht, so dass sie in die Flüssigkeit herabhängen. Ist die Entfernung zwischen den Platindrähten zu gering, so stossen die entstehenden, 5 bis 10 mm dick werdenden Ablagerungen gegen einander und explodiren von selbst. Schon nach einem halben Tage sind die Drähte mit dickem, compactem Metallüberzug bedeckt.

Ritzt man (in der Vorlesung) einen solchen Antimonüberzug mit einer Nadel oder Feile, so zeigt sich sofort die oben erwähnte explosionsartige Erscheinung, wobei es gerathen sein dürfte die Augen durch eine Brille zu schützen.

Dieses „explosive" Antimon enthält nach neueren Untersuchungen stets Chlorantimon als wesentlichen Bestandtheil. R. Böttger[1]) schliesst aus den stark reducirenden Eigenschaften des Productes, dass es auch Wasserstoff occludirt habe.

§. 3.

Antimonoxyd, Sb_2O_3.

1. Bildung.

a. Der von glühendem Antimon aufsteigende, sowie der beim Verbrennen von Antimonwasserstoff sich bildende, weisse Rauch besteht aus Antimonoxyd (und der Verbindung Sb_2O_4).

b. Aus Antimon oder Schwefelantimon und Salpetersäure. Feingepulvertes Antimonmetall oder natürliches graues Sulfid wird in einem Kölbchen mit concentrirter Salpetersäure erwärmt. Es entweichen rothe Dämpfe in grosser Menge und das anfangs graue Pulver nimmt eine weisse Farbe an. Auch das so erhaltene Product besteht aus dem Oxyd Sb_2O_3, gemengt mit der Verbindung Sb_2O_4 (antimonsaures Antimonoxyd).

c. Aus Antimontrichlorid und Alkalien. Aus Antimontrichloridlösung fällen Kali- oder Natronlauge, ebenso wie die entsprechenden Carbonate, Antimonoxyd als weisses Pulver.

---

[1]) Tageblatt der Naturforscher-Versammlung zu Graz 1875, S. 53.

2. Reactionen des Antimonoxyds und seiner löslichen Salze [1]).

Antimonoxyd löst sich in Chlorwasserstoffsäure, damit Antimontrichlorid bildend.

Mit den meisten anorganischen Säuren bildet es basische, unlösliche Salze. Weinsäure und Citronensäure lösen das Oxyd und verhindern, in genügender Menge zugesetzt, die Fällung des Chlorids durch Wasser.

Wasser scheidet aus der mit wenig Salzsäure bewirkten Lösung von Antmontrichlorid zunächst Antimonoxychlorür, $SbOCl$, als weissen Niederschlag ab; bei viel Wasser wird $Sb_4O_5Cl_2$ gebildet.

Schwefelwasserstoffwasser fällt orangerothes Antimontrisulfid, Sb_2S_3. Dasselbe ist unlöslich in verdünnten Säuren, aber leicht löslich in Kalilauge und Kalium- oder Ammoniumsulfid.

Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfid schlagen aus Antimonlösungen orangegelbes Antimontrisulfid nieder, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Blankes Zinkblech fällt aus einer sauren Antimonoxydlösung alsbald feinzertheiltes Antimon als schwarzes Pulver, welches theils das Zink überzieht, theils in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. War die Lösung stark sauer, so entwickelt sich gleichzeitig mit Antimonwasserstoff beladenes Wasserstoffgas in höchst stürmischer Weise.

Ueber die Nachweisung des Antimons als Antimonwasserstoffgas siehe a. f. S.

§. 4.

Antimonsäure-Anhydrid, Sb_2O_5,

kann erhalten werden durch mässiges Erhitzen der Hydrate, welche dabei in ein citrongelbes Pulver übergehen.

§. 5.

Metantimonsäure, SbO_3H,

scheidet sich als weisses Pulver aus, wenn die Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure versetzt wird.

Die Darstellung des Kaliumsalzes, SbO_3K, kann durch portionenweises Eintragen von feingepulvertem Antimon in geschmolzenen und stark erhitzten Salpeter, welcher sich in einem trocknen Reagenzröhrchen befindet, ausgeführt werden. Es findet lebhaftes Erglühen statt, wenn die Hitze hoch genug ist. Nach beendigter Reaction taucht man das Reagenzröhrchen sammt Inhalt in Wasser, welches sich in einem

---

[1]) Diese Reactionen sind, im Falle nichts Anderes angegeben ist, mit einer Lösung von Antimontrichlorid auszuführen.

Becherglas befindet. Das Röhrchen zerspringt und die geschmolzene Masse löst sich zum Theil im Wasser, theils bleibt ein schweres, weisses Pulver — das erwähnte Kaliumsalz — ungelöst zurück.

Wird Antimonpulver mit viel sehr concentrirter Salpetersäure erwärmt, so entsteht die Säure SbO_3H als weisses Pulver.

§. 6.

Pyroantimonsäure[1]), $Sb_2O_7H_4$.

Antimonpentachlorid wird mit Wasser vermischt. Unter bedeutender Erhitzung und Entwickelung von Salzsäuredämpfen[2]) scheidet sich Pyroantimonsäure, $Sb_2O_7H_4$, als weisses Pulver aus.

Die Antimonsäuren, resp. deren Salze, welche jedoch frei von Salpeter sein müssen, unterscheiden sich von Antimonoxyd dadurch, dass sie mit Salzsäure gekocht Chlor entwickeln und daher aus gleichzeitig zugefügter Jodkaliumlösung Jod ausscheiden, welches die Flüssigkeit braun färbt.

§. 7.

Antimonwasserstoff, SbH_3.

In reinem Zustand kann diese Gasart noch nicht dargestellt werden, doch genügt mit derselben beladener Wasserstoff, um alle Reactionen des Gases zu zeigen.

Bildungsweise und Zersetzungen. Man benutzt den bei Arsenwasserstoff beschriebenen (Marsh'schen) Apparat Fig. 220, S. 356 und entwickelt zunächst reines Wasserstoffgas. Dann spült man einige Tropfen Antimontrichloridlösung durch die Trichterröhre in den Apparat und zeigt, dass die bläulich erscheinende und weissen Rauch ausstossende Wasserstoffflamme an oder in kalte Porcellanschalen schwarze, glanzlose Flecken absetzt, welche sich in Chlornatronlösung[3]) nicht auflösen (Unterschied von Arsenflecken).

Beim Erhitzen einer Stelle der vom Gas durchströmten Röhre scheidet sich Antimon als silberglänzender Spiegel ab.

In Silbernitratlösung geleitet bewirkt das antimonwasserstoffhaltige Gas sofort einen schwarzen Niederschlag von Antimonsilber, $SbAg_3$.

§. 8.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

1. Darstellung.

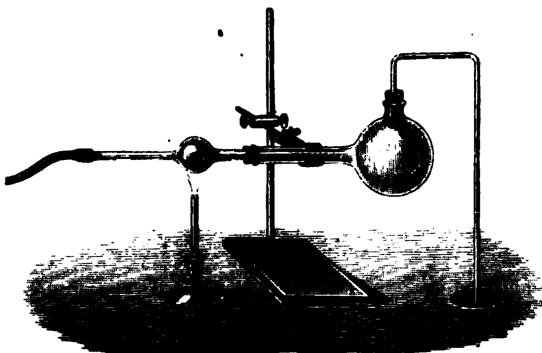
a. Aus Antimon und Chlor. Trichlorid bildet sich, wenn Chlorgas auf einen Ueberschuss von Antimon wirkt.

---

[1]) Mitunter auch Metantimonsäure genannt. — [2]) Diese Dämpfe sind wegen ihres Gehalts an unzersetztem Pentachlorid sehr lästig; man vermeide sie einzuathmen. — [3]) Diese wird erhalten durch Vermischen von Chlorkalklösung mit überschüssigem kohlensaurem Natrium und Filtriren der Flüssigkeit.

In einer Kugelröhre, Fig. 224, sind einige erbsengrosse Antimonstückchen enthalten. Ein langsamer, wohlgetrockneter Chlorstrom wird über das Antimon hinweggeleitet und dasselbe von aussen erhitzt. Es entwickeln sich dichte, weisse Dämpfe von Antimontrichlorid, welche sich an dem kälteren Theil der Kugelröhre, sowie in der Vorlage zu einer butterartigen, zerfliesslichen Masse verdichten. Das überschüssige Chlor-

Fig. 224.



gas, sowie die nicht condensirten Dämpfe sind durch eine weite Röhre in Wasser oder in den Abzug zu führen. Es ist sehr wesentlich, dass der Gasstrom von der Kugel abwärts nirgends eine enge Röhrenstelle zu passiren hat, da sonst unfehlbar nach kurzer Zeit Verstopfung eintritt.

b. Aus natürlichem Schwefelantimon und Salzsäure. Fein gepulvertes Grauspiessglanzerz wird in einem Kolben oder Reagenzrohr mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure einige Augenblicke zum Kochen erhitzt.

Dass Schwefelwasserstoffgas entweicht, ist durch in Bleilösung getauchte Fliesspapierstreifen zu constatiren.

Die Flüssigkeit wird etwas verdünnt [1]), filtrirt und im Filtrat das als Chlorür gelöste Antimon durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen.

2. Zersetzungen des Antimontrichlorids.

a. Durch Wasser. Antimontrichlorid löst sich in salzsäurehaltigem Wasser unverändert; durch reines Wasser, sowie beim Vermischen der sauren Lösung mit vielem Wasser scheidet sich Antimonoxychlorid, $SbOCl$, resp. sogenanntes Algarothpulver von wechselnder Zusammensetzung, ab.

b. Antimontrichlorid als Reductionsmittel. Eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Antimontrichlorid wird mit Goldchloridlösung zum Sieden erhitzt; es scheidet sich metallisches Gold in glänzenden Schüppchen aus.

---

[1]) Doch nicht soweit, dass sich Algarothpulver abscheidet.

§. 9.

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$,

entsteht, wenn fein gepulvertes Antimon mit überschüssigem Chlorgas zusammentrifft, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur Feuererscheinung eintritt.

Die Ausführung des Versuchs siehe Seite 184, d.

Antimonpentachlorid raucht stark an feuchter Luft und zersetzt sich mit Wasser unter lebhafter Erhitzung zu Chlorwasserstoff und Pyroantimonsäure, $Sb_2 O_7 H_4$.

§. 10.

Antimontrisulfid, $Sb_2 S_3$.

1. Darstellung.

Aus gelösten Antimonoxydsalzen, sowie aus Antimontrichlorid scheidet Schwefelwasserstoff (-wasser) Antimontrisulfid als orangerothes Pulver aus, welches in verdünnten Säuren unlöslich ist, von kochender, concentrirter Chlorwasserstoffsäure aber unter Schwefelwasserstoffentwickelung als Antimontrichlorid gelöst wird.

2. Reactionen.

a. Bildung von Sulfantimoniten. Antimontrisulfid löst sich leicht in alkalischen Schwefelmetallen unter Bildung von Sulfantimoniten, welche durch Säuren zersetzt Antimontrisulfid wiederum ausscheiden. Von Kali- oder Natronlauge wird Antimontrisulfid gleichfalls aufgelöst, indem gleichzeitig Oxy- und Sulfosalz entsteht. Säuren fällen auch aus diesen Lösungen Antimontrisulfid als rothgelben Niederschlag.

b. Mit Antimontrisulfid bereitete, leicht entzündliche Gemische.

α. Ein inniges Gemenge von fein gepulvertem natürlichem Antimontrisulfid, Grauspiessglanzerz, mit dem gleichen Gewicht zuvor fein geriebenem chlorsaurem Kalium [1]) detonirt sehr leicht, wenn eine Messerspitze des Gemisches auf dem Ambos mit dem Hammer geschlagen oder in einer innen unglasirten Reibschale aus Porcellan mit dem Pistill gerieben oder gestossen wird.

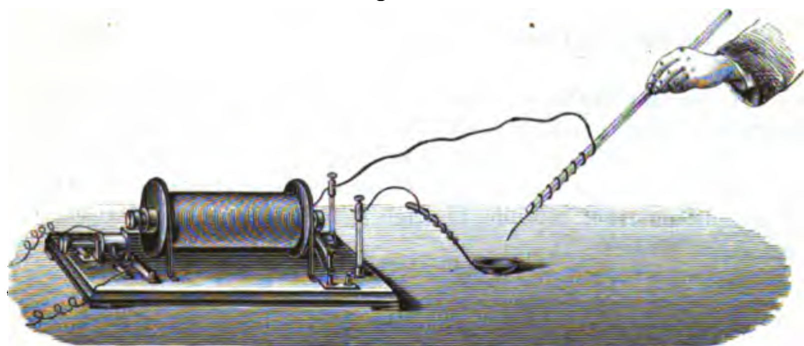
---

[1]) Das Mischen der beiden Ingredienzien hat mit Hülfe einer Federfahne auf einem Papierbogen zu geschehen. Das Verhältniss braucht nicht abgewogen zu werden, es genügt, die beiden Häufchen nach dem Augenmaass zu entnehmen.

Die Zündpille in den Patronen für Zündnadelgewehre besteht vorzugsweise aus dem genannten Gemisch.

β. Entzündung durch den electrischen Funken. Etwa gleiche Theile zuvor sehr fein geriebenes chlorsaures Kalium und trocknes, höchst fein gepulvertes, schwarzes Schwefelantimon (*Stibium sulfuratum nigrum laev.*) werden mit der Federfahne auf einem Papierblatt vermengt. Von dem Gemisch ist eine Messerspitze voll in einem metallenen Löffel etwas auszubreiten, dessen Stiel mit dem einen Draht eines etwa 1 cm lange Funken gebenden Inductionsapparats verbunden ist, Fig. 225.

Fig. 225.



Den anderen Poldraht des Inductionsstroms wickelt man um einen Glasstab, um den Draht bequem handhaben zu können, ohne von den Entladungen getroffen zu werden.

Soll der Versuch zur Ausführung gelangen, so ist zunächst die Batterie zu schliessen und nun der zweite Draht so über den Löffel zu halten, dass die Funken auf die Zündmasse schlagen. Sogleich erfolgt Verpuffung.

γ. Weissfeuer. Eine Mischung zu schönem bengalischem Weissfeuer besteht aus 48 Thln. Salpeter, $13^1/_4$ Thln. Schwefelblumen und $7^1/_4$ Thln. grauem, natürlichem Antimontrisulfid (Grauspiessglanzerz). Die Materialien sind einzeln fein zu pulvern und dann ohne starken Druck innig zu vermengen. Ein Häufchen der Mischung wird auf einen Ziegelstein geschüttet und mit einem Fidibus entzündet.

§. 11.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 (Goldschwefel).

Bildung und Eigenschaften.

Die Lösung von antimonsaurem Kalium wird mit Schwefelwasserstoffwasser und hierauf mit einigen Tropfen verdünnter Salz- oder

Schwefelsäure versetzt. Sofort fällt Antimonpentasulfid als orangegelber Niederschlag aus.

Natriumsulfantimoniat ($SbS_4Na_3 + 9H_2O$) (Schlippe's Salz) wird in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es entweicht Schwefelwasserstoffgas und Antimonpentasulfid scheidet sich als orangefarbener Niederschlag aus.

Derselbe ist leicht löslich in alkalischen Sulfiden und Laugen, wobei Sulfantimoniate gebildet werden.

§. 12.

Antimonoxysulfid (Sb_2S_2O?). Antimonzinnober.

In einem Kölbchen oder Reagenzrohr wird eine Lösung von Antimonchlorid in schwach salzsäurehaltigem Wasser mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natrium vermischt und langsam unter öfterem Umschwenken bis auf 80 bis 90° (also nicht bis zum Kochen) erhitzt. Nach einigen Augenblicken trübt sich die Flüssigkeit und scheidet einen schön roth gefärbten Niederschlag aus.

Bor.

§. 1.

Borsäure, BO_3H_3.

1. Darstellung aus Borax.

60 g gepulverten Borax löst man in 240 cbcm kochendem Wasser und fügt zu der in einem Becherglas befindlichen Flüssigkeit einen Ueberschuss an concentrirter Chlorwasserstoffsäure (bis zur starken Röthung blauen Lakmuspapiers) unter Umrühren. Beim Abkühlen, welches durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, scheidet sich Borsäure in perlmutterglänzenden Schuppen ab.

2. Eigenschaften und Reactionen der Borsäure und ihrer Salze.

a. Blaues Lakmuspapier wird durch eine wässerige Lösung von Borsäure geröthet;

Gelbes Curcumapapier jedoch rothbraun gefärbt, wenn es nach dem Eintauchen in wässrige Borsäurelösung mit etwas Salzsäure benetzt wird.

Wurde die Lösung eines Borates z. B. des Borax mit so viel Salzsäure versetzt, dass sie auf blaues Lakmuspapier stark sauer reagirt, so bräunt sie gelbes Curcumapapier sehr auffallend.

b. Während die borsauren Salze bei niederer Temperatur durch Salzsäure, Schwefelsäure etc. unter Abscheidung von Borsäure zerlegt werden, treibt Letztere in der Glühhitze die meisten Säuren aus ihren Salzen.

Vorher geschmolzen gewesenes und gepulvertes Kochsalz wird mit etwa der gleichen Menge Borsäure gemischt in einem Platin- oder Porcellantiegel über einem Dreibrenner zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Dann entfernt man die Lampe und hält feuchtes blaues Lakmuspapier über den Tiegel oder stülpt eine innen mit ganz wenig Ammoniakflüssigkeit benetzte Glasglocke über denselben.

Das Lakmuspapier wird geröthet und die Glocke füllt sich mit dichten Salmiaknebeln, wodurch die Entwickelung von Chlorwasserstoff aus dem Tiegelinhalt bewiesen ist.

c. Chlorbariumlösung giebt mit borsauren Alkalien einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag von borsaurem Barium.

Salpetersaures Silber liefert mit verdünnten Lösungen borsaurer Alkalien (z. B. Boraxlösung) erwärmt einen braunen, aus Silberoxyd bestehenden Niederschlag (Aehnlichkeit der Borsäure mit Metallhydroxyden, z. B. $Al_2 [OH]_3$).

Borsäure färbt die Alkoholflamme grün. Etwas Asbest, welches sich in einem Porcellanschälchen befindet, wird mit alkoholischer Borsäurelösung getränkt. Die nach dem Entzünden entstehende Flamme ist intensiv grün gefärbt [1]). (R. Böttger).

Bezüglich der Eigenschaft der Borsäure, in der Glühhitze viele Metalloxyde zu gefärbten Gläsern zu lösen, siehe bei Borax.

Silicium.

§. 1.

Kieselsäure.

1. Darstellung der Kieselgallerte (SiO_3H_2).

Wird eine concentrirte Wasserglaslösung mit Salzsäure versetzt und umgerührt, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus; hierdurch erstarrt der ganze Inhalt des Gefässes, sodass dieses umgedreht werden kann, ohne dass jener ausfliesst.

Um die Kieselgallerte als fast wasserhelle, homogene Masse zu erhalten, benutze man die Zersetzung des Wasserglases durch Chlorammonium.

---

[1]) Wird die Borsäurelösung ohne Asbest direct entzündet, so tritt die Flammenfärbung nicht, oder nur höchst unbedeutend auf. Die Wirkung des Asbests beruht wohl darauf, dass die hervorragenden Spitzen desselben im heissen Flammenmantel glühend werden und so ein Verflüchtigen der Borsäure gestatten, während ohne Asbest oder Docht der Alkohol allein abdunstet.

45 cbcm der käuflichen Lösung des gewöhnlichen Natronwasserglases werden mehrere Stunden vor der Vorlesung, besser am Tage zuvor, in einem grossen Becherglas mit 700 cbcm destillirtem Wasser verdünnt und dann 120 cbcm einer kalt gesättigten Salmiaklösung unter Umrühren zugefügt. Nach einigen Stunden ist der ganze Inhalt des Becherglases gallertartig erstarrt.

Das Festwerden der Flüssigkeit wird durch vergrösserten Wasserzusatz verlangsamt; bei weniger Wasser erfolgt das Erstarren rascher, oft während dem Mischen und es entsteht dann eine bröckliche Masse.

2. Löslichkeit in Kali- und Natronlauge.

Amorphe Kieselsäure (am besten solche, die aus Wasserglas gefällt und in gelinder Wärme getrocknet wurde) löst sich leicht beim Kochen mit etwas Kali- oder Natronlauge.

Zusatz von Salzsäure zu der nicht zu wenig Kieselsäure enthaltenden Lösung bewirkt wiederum die Ausfällung der Kieselsäuregallerte.

3. Kieselsaure Salze vieler Metalle kann man auf nassem Wege durch Vermischen von Wasserglaslösung mit den betreffenden Metallsalzen erhalten.

So giebt Wasserglas mit Kupfervitriollösung einen gallertartigen hellblauen Niederschlag, mit Bleinitrat fast farblose oder weisse Flocken, mit Eisenchlorid einen braunen, mit Nickelnitrat einen hellgrünen, mit Kobaltnitrat einen schön blauen Niederschlag [1]).

§. 2.

Siliciumwasserstoff, SiH_4.

Darstellung und Selbstentzündung.

Siliciumwasserstoff wird für Vorlesungszwecke am bequemsten durch Uebergiessen von Siliciummagnesium mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Das zu verwendende Siliciummagnesium gewinnt man am einfachsten in folgender Weise:

Auf den Boden eines hessischen Tiegels wird zunächst etwas durch Erhitzen vollkommen entwässertes Kochsalz gebracht und hierauf etwa die Hälfte eines innigen Gemisches von 28 g wasserfreiem Siliciumfluornatrium und 10 g entwässertem Kochsalz geschüttet. Obenauf legt man 10 g Magnesium, compakt oder in zusammengeballten Drähten oder

[1]) Dass diese Niederschläge nicht etwa mechanische Gemische aus Metallhydroxyd und Kieselsäure sind, lässt sich leicht zeigen durch Erhitzen des mit Kupfervitriol erhaltenen Niederschlags. Derselbe wird nicht schwarz, wie dies von Kupferhydroxyd zu erwarten wäre.

Bändern, deckt schliesslich die zweite Hälfte des erwähnten Gemisches darüber und drückt den Tiegelinhalt mit einem Pistill fest zusammen. Der mit einem Schieferstein bedeckte Tiegel wird dann rasch zum Rothglühen erhitzt. Nachdem dies etwa eine Viertelstunde lang gewährt hat, nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und zerschlägt ihn nach vollständigem Erkalten.

Hat sich ein Metallregulus gebildet, so trennt man ihn von der überflüssigen Schlacke; in der Regel wird jedoch das Siliciummagnesium sammt unverbundenem Magnesium in der schwarzgrauen Schlacke vertheilt sein.

Kommt es nur darauf an, für Vorlesungszwecke Siliciumwasserstoffgas darzustellen, so ist die Entfernung des überschüssigen Magnesiums durch Digestion mit Salmiaklösung unnöthig.

a. Man stösst die Schlacke zu grobem Pulver und füllt dasselbe in ein kleines Pulverglas, Fig. 226, dessen Kork eine Gasleitungs- und eine etwas enge Trichterröhre trägt. Das Gefäss wird vollständig mit ausgekochtem Wasser gefüllt, so dass das überschüssige Wasser durch die Gasleitungsröhre wieder ausfliesst. Letztere sperrt man alsdann im Wasser einer gläsernen Wanne (oder Schale) ab. Durch die bis zum Boden des Gefässes reichende Trichterröhre wird hierauf etwas concentrirte Salzsäure eingegossen. Sofort entwickelt sich ziemlich lebhaft Siliciumwasserstoff nebst freiem Wasserstoff und die austretenden Gasblasen entzünden sich unter Verpuffung und Bildung weisser Rauchringe, wie bei Phosphorwasserstoff. Man beachte, dass nicht auf irgend eine Weise Luft ins Innere des Gefässes gelangt, da sonst heftige Explosion eintritt.

Fig. 226.



b. Will man eine continuirliche Flamme herstellen, um den Charakter derselben durch ein Russbild erläutern zu können, so empfehle ich folgendermaassen zu verfahren:

Wenn nicht gerade grosse Mengen von Magnesium dem Versuche geopfert werden, so reicht das sich entwickelnde Gas nicht aus, eine Flamme von einiger Grösse fortdauernd zu unterhalten; man gewinnt indess einen genügenden Vorrath des Gases, wenn man den Apparat in der Weise zusammensetzt, Fig. 227 (a. f. S.), dass das Gas bei abgeschlossener Ausflussröhre die im Gefäss befindliche Flüssigkeit in den Trichter hinaufzudrücken genöthigt ist — analog dem Kipp'schen Gasentwickelungsapparat. Der mit etwas weiter Röhre versehene Trichter muss zu diesem Zweck so gross genommen werden, dass er wenigstens

$^2/_3$ des Gefässinhalts zu fassen vermag [1]); das Gefäss selbst sollte etwa 200 bis 300 cbcm Volumen haben. Die Gasleitungsröhre ist entweder mit einem Glashahn versehen oder durch ein Stück Kautschukschlauch unterbrochen, welcher mit Hülfe eines Schraubquetschhahns geschlossen werden kann.

Nachdem die grob gepulverte Schlacke in das Gefäss gebracht ist, setzt man den Stopfen fest auf und giesst so lange Wasser durch den Trichter ein, bis dasselbe aus der Gasleitungsröhre ausfliesst und der ganze Apparat völlig damit gefüllt ist. Nun giesst man etwa 20 cbcm concentrirte reine Salzsäure rasch durch den Trichter ein, ohne dass Luft mit in das Gefäss gerissen wird. Abermals fliesst hierbei Wasser aus der Gasleitungsröhre in ein unterzustellendes Gefäss. Dann schliesst man den Hahn, so dass das sich entwickelnde Gas am Entweichen gehindert ist und die Flüssigkeit in den Trichter hinaufdrückt. Hat sich Letzterer nahezu gefüllt, so enthält das untere als Gasbehälter dienende Gefäss genügende Quantität an Siliciumwasserstoff, um beim langsamen Oeffnen des Hahns eine schöne hellleuchtende Flamme unterhalten zu können. Die Ausströmungsöffnung sollte etwa 2 mm weit sein; bei grösserer Weite ist das Gas zu rasch verbraucht, während eine zu enge Mündung sich leicht durch die ausgeschiedene Kieselsäure verstopft. Für alle Fälle ist es gut, einen dünnen Draht oder eine Nadel bereit zu halten, um event. die Oeffnung wieder frei zu machen. Explosion kann als Folge der Verstopfung der Röhre nicht eintreten, da das Gas stets die Säure in den Trichter hinaufzudrücken vermag. Beim Oeffnen des Hahns spritzt zunächst das in der Röhre enthaltene Wasser heraus und das dann folgende Gas entzündet sich sofort von selbst.

Fig. 227.



Die Flamme ist eine russende, da ihr Verbrennungsproduct nicht flüchtig ist. Der weisse Rauch überzieht eine in ihn gehaltene schwarze Eisenplatte mit einem weissen Beschlag von sehr feiner Kieselsäure. Bringt man eine weisse Porcellanschale (Schale, Teller oder Tiegeldeckel) in die Flamme, so bildet sich ein gelbbrauner, aus amorphem Silicium

---

[1]) Selbstverständlich kann man auch einen gewöhnlichen Filtrirtrichter durch eine Glasröhre verlängern, die mittelst Kautschukschlauch angefügt wird.

bestehender Russ, welcher die Gestalt der Flamme zeigt und von einem weissen Beschlag, dem Verbrennungsproduct umgeben ist.

c. Steht nur wenig Silicium-Magnesiumschlacke zur Verfügung [1]), so übergiesse man diese in gepulvertem Zustande in einem offenen Gefässe mit verdünnter Salzsäure; jede aufsteigende Gasblase entzündet sich mit schwacher Verpuffung.

§. 3.

Siliciumfluorid [2]), $SiFl_4$.

In einem mit trockner Gasleitungs- und Trichterröhre [3]) versehenen wohl getrockneten Entwickelungskolben, Fig. 228 (von 800 bis 1000 cbcm Inhalt), wird ein inniges Gemenge von 30 g fein gepulvertem Flussspath mit 30 g feinkörnigem Quarzsand oder Glaspulver mit soviel concentrirter Schwefelsäure übergossen, dass ein sehr dünner Brei entsteht; derselbe ist gut durchzurühren und vorsichtig über dem Drahtnetz oder besser auf einem bereits angeheizten Sandbad zu erhitzen.

Fig. 228.



Soll das Gas aufgefangen werden, so muss dies über Quecksilber geschehen.

Das Gas raucht stark an feuchter Luft.

Man wird gleichzeitig auch die Zersetzung des Siliciumfluorids durch Wasser zeigen, um dadurch die Bildung der

Siliciumfluorwasserstoffsäure, SiH_2Fl_6,

zu veranschaulichen; es ist daher vorzuziehen, das Siliciumfluoridgas nicht über Quecksilber aufzufangen, sondern direct in einen Glascylinder zu leiten, welcher eine etwa 1·5 cm hohe Quecksilberschicht enthält, Fig. 229 (a. f. S.). Die Gasleitungsröhre muss vollständig unter Quecksilber abgesperrt sein, und ist in dieser Stellung durch eine Klammer zu befestigen, ehe man in den Cylinder

[1]) Wie solche etwa bei Anwendung von 2·5 bis 5 g Magnesium etc. erhalten wird. — [2]) Ueber das Glasätzen durch Fluorwasserstoff, welches auf der Bildung wie Siliciumfluorid beruht, siehe bei Fluorwasserstoff. — [3]) Es ist zweckmässig, das untere Ende der Trichterröhre in ein kleines Präparatengläschen eintauchen zu lassen, wie die Figur zeigt. Die Röhre bleibt dann stets abgesperrt, ohne dass sie verstopft werden könnte.

100 bis 150 cbcm destillirtes Wasser füllt. Die Röhre darf auch während der Dauer des Versuchs nicht über das Quecksilber emporgehoben werden, da sie sich sonst durch gallertartig abgeschiedene Kieselsäure verstopft. Ist die Gasentwickelung im Gange, so beginnt nach wenigen Minuten — sobald nämlich das Wasser mit Kieselsäure gesättigt ist — gallertartige Kieselsäure sich auszuscheiden. Jede aufsteigende Gasblase

Fig. 229.



umhüllt sich mit einer Haut, und oft bilden sich röhrenartige Anhäufungen der Gallerte innerhalb der Flüssigkeit. Dieselbe wird filtrirt und ist eine reine, aber verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure röthet blaues Lakmuspapier sehr kräftig und fällt Kalium- oder Bariumsalzlösungen.

Kieselfluorkalium scheidet sich nur aus concentrirten Lösungen sofort aus, besser auf Zusatz von Alkohol.

Kohlenstoff.

§. 1.

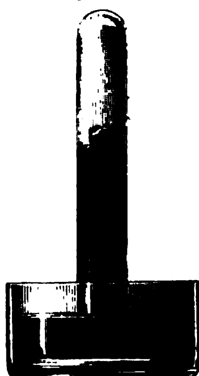
Eigenschaften des Kohlenstoffs.

1. Absorptionsvermögen der Holzkohle für Gasarten.

Nussgrosse Holzkohlenstücke werden glühend gemacht, und im Quecksilber einer grossen Wanne abgelöscht. Wenn man ein solches

Kohlenstück — ohne es aus dem Quecksilber herauszuheben — zu Ammoniakgas, Chlorwasserstoffgas oder Kohlensäure bringt, welche Gase in Cylindern über dem Quecksilber abgesperrt sind, so wird ein Theil der betreffenden Gase sehr rasch absorbirt, Fig. 230. Lässt man etwa gleich grosse Kohlenstücke in die verschiedenen Gase gelangen, so repräsentirt der mehr oder weniger hohe Stand des in die Höhe gestiegenen Quecksilbers das für verschiedene Gasarten verschiedene Absorptionsvermögen der Kohle; das Volumen der Kohlensäure nimmt z. B. bedeutend weniger ab, als das des Ammoniaks u. s. f.

Fig. 230.



2. Absorptionsvermögen der porösen Kohlenarten für Farbstoffe.

Thierkohle, Knochenkohle und Holzkohle werden gepulvert und einige Augenblicke lang in Porcellanschalen mit Wasser gekocht, welches durch Indigo- oder Lakmuslösung, durch Cochenilletinktur oder Rothrübensaft mässig intensiv gefärbt ist.

Man verwende nicht zu wenig Kohle, damit das Entfärben rasch und vollständig geschieht und filtrire die heisse Flüssigkeit. Das Filtrat wird entweder ganz farblos oder wenigstens auffallend schwächer gefärbt erscheinen, als die ursprüngliche Flüssigkeit, von welcher man sich zur Vergleichung etwas zurückbehalten hat.

3. Absorption von Salzen aus deren Lösung.

Man versetzt destillirtes Wasser mit soviel Lösung von salpetersaurem Blei, dass eine Probe der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser gerade einen kräftigen Niederschlag erzeugt, vermeide aber zuviel des Salzes zuzufügen. Etwa 200 cbcm dieser Lösung werden in einer Porcellanschale mit einem Löffel voll gewaschener Thierkohle einige Augenblicke lang gekocht, worauf man die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat enthält kein Bleisalz mehr, wie zugefügtes Schwefelwasserstoffwasser beweist.

§. 2.

Kohlensäure-Anhydrid, CO_2.

1. Bildungsweisen und Gewinnungsmethode.

a. Durch directe Vereinigung der Elemente.

α. Glühende Holzkohle verbrennt im reinen Sauerstoffgas mit sehr hellem Glanz zu Kohlensäure.

Die Ausführung dieses Versuchs siehe Seite 46, 2.

β. Denselben Zweck erreicht man bei folgenden, etwas modificirten Versuchsbedingungen.

Fig. 231 repräsentirt einen mit kohlensäurefreiem Sauerstoffgas gefüllten Gasometer, dessen Ausströmungsröhre mit einer etwas Holzkohle enthaltenden Kugelröhre verbunden ist. Letztere taucht entweder selbst mit ihrem abwärts gebogenen Ende in klares Kalk- oder Barytwasser, oder es ist mittelst Kautschukschlauch eine passende Knieröhre angefügt, durch welche das Gas in die Flüssigkeit gelangt. Zuerst lässt man einige Blasen reinen Sauerstoffs in das Barytwasser treten, wobei noch

Fig. 231.



keine Trübung stattfindet, dann erhitzt man die Kugel durch eine Bunsen'sche Lampe, bis sich die Kohle entzündet hat. Sie verbrennt im Sauerstoffstrom mit sehr intensivem Glanz und das Verbrennungsproduct scheidet aus dem Baryt- oder Kalkwasser sofort die unlöslichen Carbonate aus.

Ersetzt man das Absorptionsgefäss durch ein Becherglas, welches mit Lakmustinktur blau gefärbtes Wasser enthält, so wird letzteres geröthet.

γ. Volumetrische Synthese des Kohlensäure-Anhydrids. Die Apparate, welche zur volumetrischen Bildungsweise des Schwefligsäure-Anhydrids Verwendung fanden, dienen in ganz analoger Weise für diesen Versuch. Siehe Seite 57 unten, sowie Seite 251, §. 4, 1. Statt

des Schwefels wird ein kleines Stückchen Holzkohle zur Verbrennung gebracht.

δ. Verbrennung eines Diamanten im Sauerstoffgas. Einige Stunden vor der betreffenden Vorlesung kittet man einen kleinen Ausschussdiamanten mit Gyps auf das obere Ende eines thönernen Pfeifenrohrstücks, welches vertical in der aus Fig. 232 ersichtlichen Weise auf einen nach oben umgebogenen Draht gesteckt ist.

Das Aufkitten geschieht in der Art, dass man auf das obere Röhrenende einen Tropfen dicken Gypsbreies bringt, einen Augenblick wartet, bis der Gyps ein wenig — aber nicht zu sehr — eingetrocknet ist und dann über einem Bogen schwarzen Glanzpapiers den Diamantsplitter mit der Pincette soweit in den höchsten Theil des Gypstropfens eindrückt, dass wenigstens die Hälfte des Diamanten noch frei hervorsieht [1]). Der Rath, diese Manipulation möglichst dicht über dem untergelegten Papierbogen und nicht etwa hoch über demselben vorzunehmen, ist vielleicht nicht ganz überflüssig, da ein von hoch herabfallender Diamant gewöhn-

Fig. 232.



lich weit wegspringt und dann in der Regel seiner Kleinheit halber nicht wieder zu finden ist.

Soll die Verbrennung ausgeführt werden, so muss der Gyps ziemlich getrocknet sein, da sonst beim Erhitzen Theile desselben sammt dem Diamant abspringen können. Zunächst ist ein 500 bis 1000 cbcm fassender, weithalsiger [2]) Kolben mit Sauerstoffgas vollständig zu füllen und verkorkt bereit zu stellen. Dann setzt man ein Gasgebläse in Gang, welches am

[1]) Es erscheint zweckmässig, zwei solcher mit Diamanten versehenen Vorrichtungen zu präpariren, von welchen die eine als Reserve dient, im Falle der anderen ein Unfall zustösst. — [2]) Jedenfalls ist vorher zu prüfen, ob sich der Draht sammt Pfeifenrohr leicht aus- und einschieben lässt.

einfachsten aus einem mit Leuchtgas und Sauerstoff gespeisten Daniell'schen Hahn oder Gaslöthrohr besteht und eine recht spitze Flamme liefert.

Ueber einem Bogen schwarzen Glanzpapiers, welcher den Tisch bedeckt, erhitzt man nun den Diamanten vorsichtig mit der Spitze der Flamme, bis er lebhaft glüht, und taucht ihn dann am Drahte rasch und sicher in den mit Sauerstoff gefüllten Kolben, welcher vom Assistenten zur rechten Zeit geöffnet worden ist.

Der Diamant fährt fort mit sehr glänzendem Licht zu verbrennen.

Ein Diamantsplitter, der nur die Grösse eines gewöhnlichen Stecknadelknopfes besitzt, braucht eine halbe Minute oder länger zu seiner Verbrennung, leuchtet wie ein heller Stern und producirt soviel Kohlensäure, dass mit Baryt- oder Kalkwasser eine sehr kräftige Trübung entsteht, wenn man dasselbe in den Kolben giesst und Letzteren mit der Hand verschliessend schüttelt.

b. Dass beim Verbrennen kohlenstoffhaltiger Materialien Kohlensäure-Anhydrid gebildet wird, beweist man durch Eintauchen einer am umgebogenen Drahte befestigten, brennenden Wachskerze in einen mit Luft oder Sauerstoff gefüllten Kolben und Eingiessen von Baryt- oder Kalkwasser, welches beim Schütteln mit der Verbrennungsluft getrübt wird. Siehe auch S. 50, 3.

c. Kohlensäure als Product des Athmungsprocesses der Thiere.

Dass ebenso wie beim raschen Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen auch bei dem langsamen Verbrennungsprocess der Lebensthätigkeit Kohlensäuregas producirt wird, kann durch ein dem vorigen Versuch analoges Experiment bewiesen werden, indem man irgend ein Thier, z. B. eine Maus oder eine kleine Katze, einige Minuten in einem hohen Glascylinder athmen lässt und dann nach Entfernung des Thieres Baryt- oder Kalkwasser in dem Gefäss herumschüttelt.

Da die atmosphärische Luft stets Kohlensäure enthält, so ist der angegebene Versuch eigentlich nur dann beweisend, wenn man denselben in dem Apparat, Fig. 184, S. 287 vornimmt, in den Cylinder, nachdem das Thier eingebracht ist, kohlensäurefreie Luft einführt, und die mit den Athmungsproducten beladene Luft in Barytwasser leitet. Es ist dann zweckmässig, vor und hinter dem Cylinder kleine mit Barytwasser gefüllte Waschfläschchen von dem Luftstrom durchfliessen zu lassen, welcher aus einem Gasometer zugeleitet und durch mehrere, mit Natronkalk gefüllte Röhren von Kohlensäure befreit worden war. Nur das Barytwasser des zweiten Fläschchens trübt sich.

Sehr einfach lässt sich die Ausathmung von Kohlensäuregas in der Art beweisen, dass man einige Mal durch eine Glasröhre die auszuathmende Luft in Baryt- oder Kalkwasser bläst. Dasselbe trübt sich so-

fort sehr stark, wenn man recht tief ausathmet, nicht aber nach Art des Löthrohrblasens verfährt.

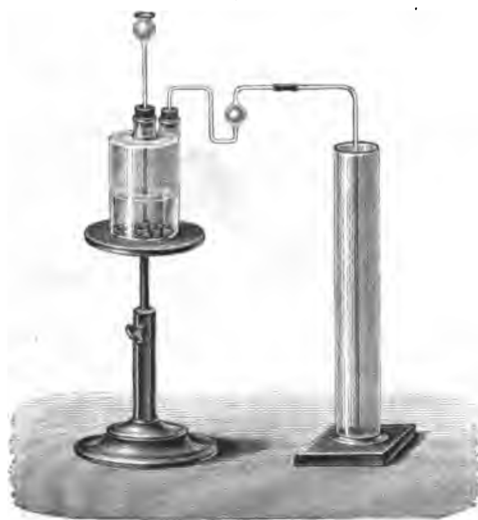
d. Bildung von Kohlensäure-Anhydrid aus Metalloxyden und Kohle.

Fein gemahlene Bleiglätte wird etwa mit dem gleichen Volum Holzkohlenpulver innig gemengt und mit der Mischung eine 30 bis 40 cm lange, einerseits zugeschmolzene Verbrennungsröhre gefüllt. Das offene Röhrenende ist mit einem Stopfen zu verschliessen, der die Gasleitungsröhre trägt, dann wird durch Aufklopfen der Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach in derselben ein weiter Kanal hergestellt. Im Lampenofen erhitzt man die ganze Röhre, soweit die Mischung liegt, zum Glühen und fängt das in starkem Strom entweichende Gas über Wasser etc. auf, oder leitet es in Kalkwasser.

e. Darstellung gasförmigen Kohlensäure-Anhydrids aus Carbonaten und Salzsäure etc.

In einer gewöhnlichen Gasentwickelungsflasche (Fig. 37, S. 66) übergiesst man Marmorstückchen oder Stücke festen Kalksteins oder Magnesits (Kreide ist weniger zu empfehlen) mit Wasser und fügt durch die Trichterröhre rohe concentrirte Salz- oder Salpetersäure zu. Unter lebhaftem Aufschäumen entwickelt sich Kohlensäuregas, welches — sofern nöthig — durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche von Säuredämpfen und mitgerissenen Flüssigkeitstheilchen befreit und eventuell durch Chlorcalcium oder concentrirte Schwefelsäure getrocknet wird.

Fig. 233.



Ausserdem empfiehlt es sich sehr, einen constanten Kohlensäurentwickelungsapparat bereit zu halten. Der Kipp'sche Apparat, Seite 69, die Vorrichtungen Fig. 41, Seite 70 und Fig. 183, Seite 285 sind zu diesem Zweck geeignet, und werden mit nussgrossen Kalksteinstückchen und verdünnter Salzsäure gefüllt, welch letztere aus gleichen Volumtheilen Wasser und concentrirter Säure hergestellt wurde.

Das Auffangen des Gases kann über Quecksilber oder Wasser geschehen; im letzteren Falle darf der Gasstrom nicht zu schwach sein, damit die Arbeit rasch von Statten geht, weil das Wasser einen Theil des Gases absorbirt.

In den meisten Fällen verfährt man kürzer nach der bei Chlor angegebenen Methode, indem man das Gas bis auf den Boden verhältnissmässig enger Gefässe (Fig. 233 a. v. S.), Cylinder z. B., leitet und den Strom dabei recht stark sein lässt. Das Gefäss ist gefüllt, sobald ein in seine Mündung gehaltener brennender Spahn erlöscht.

2. Flüssiges und festes Kohlensäure-Anhydrid.

a. Darstellung flüssigen Anhydrids.

Diese Operation erfordert mehrere Stunden Zeit und ist darum am Tage vor der Vorlesung, in welcher Versuche mit dem verdichteten Anhydrid angestellt werden sollen, auszuführen.

Der von Natterer construirte Compressionsapparat, Fig. 234, besteht aus einer schmiedeeisernen Flasche *r*, in welche mittelst der Pumpe *l* reines und getrocknetes Kohlensäuregas eingepresst wird, das durch das Ansatzrohr *s* in den Pumpenstiefel gelangt.

Die Einrichtung der Flasche zeigt die Durchschnittszeichnung Fig 235. Im Boden der Flasche befindet sich eine durch ein Kegelventil luftdicht geschlossene Oeffnung, welche nur durch Druck von aussen frei wird. Am oberen Ende des Gefässes ist eine Röhre *g* aufgesetzt, deren Kanal beim Niederdrehen der Schraube *t* verschlossen wird. Ist *t* in die Höhe geschraubt, so communicirt der Inhalt der Flasche durch die horizontale Röhre *n* mit der äusseren Luft. Die Oeffnung bei *n* besitzt nur den Durchmesser einer Nähnadel.

Obwohl die Verdichtung des Kohlensäuregases bei 0° schon unter einem Druck von 36 Atmosphären stattfindet, so gebietet doch die Vorsicht, nur Flaschen zu verwenden, welche bis auf 150 Atmosphären Druck geprüft sind.

Die Flasche wird mit ihrem unten befindlichen Gewinde auf den Pumpenstiefel *l* geschraubt, wobei ein luftdichter Verschluss durch Einschaltung eines Lederrings ermöglicht wird [1]).

Vor Beginn der Operation umgiebt man die Flasche mit einem Mantel aus Metallblech und füllt den Zwischenraum nur mit Eis oder mit einem Gemisch von gestossenem Eis und Kochsalz an [2]).

---

[1]) Es kommt sehr wesentlich darauf an, dass dieser Verschluss ein vollkommener ist, da sonst beim Rückgang des Kolbens Luft eingesaugt werden kann, welche später in die Flasche gelangt und unter Umständen ein Zerspringen derselben veranlassen dürfte.

[2]) Bunsen, in dessen Laboratorium (Heidelberg) seit langer Zeit die Verdichtung des Kohlensäuregases alljährlich zweimal ausgeführt wird, lässt nur Eisstücke ohne Salzzusatz verwenden. Die etwa in die Flasche gelangte Feuchtigkeit könnte vielleicht bei der niedrigen Temperatur einer Kältemischung gefrieren und einen undichten Schluss des Ventils bewirken.

Fig. 235.



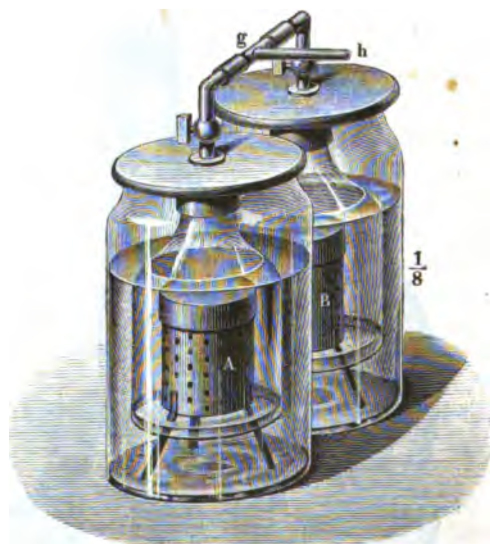
Fig. 234.

Die Kolbenstange wird bei der Drehung des Schwungrades so weit herabgezogen, dass der Kolben einige Augenblicke lang unterhalb der Oeffnung des Ansatzrohrs *s* steht; während dieser Zeit tritt das Kohlensäuregas über dem Kolben in den Stiefel. Sobald der Kolben bei seiner hierauf folgenden Aufwärtsbewegung die Mündung der Seitenröhre *s* passirt hat, ist eine gewisse Menge Gas im Stiefel abgesperrt und wird mit Gewalt in die eiserne Flasche gepresst, deren Ventil sich jedoch sofort wieder schliesst, wenn der Kolben seine Abwärtsbewegung antritt.

Zur Entwickelung des in ziemlich grosser Menge nöthigen Kohlensäuregases werden verschiedenartig eingerichtete Apparate benutzt, welche aber dem Princip nach sämmtlich auf die Construction der Döbereiner'schen Zündmaschine hinauslaufen.

Fig. 236 zeigt eine Vorrichtung (nach v. Gorup-Besanez), bei welcher das Gas aus Marmorstückchen und Salzsäure entwickelt werden

Fig. 236.

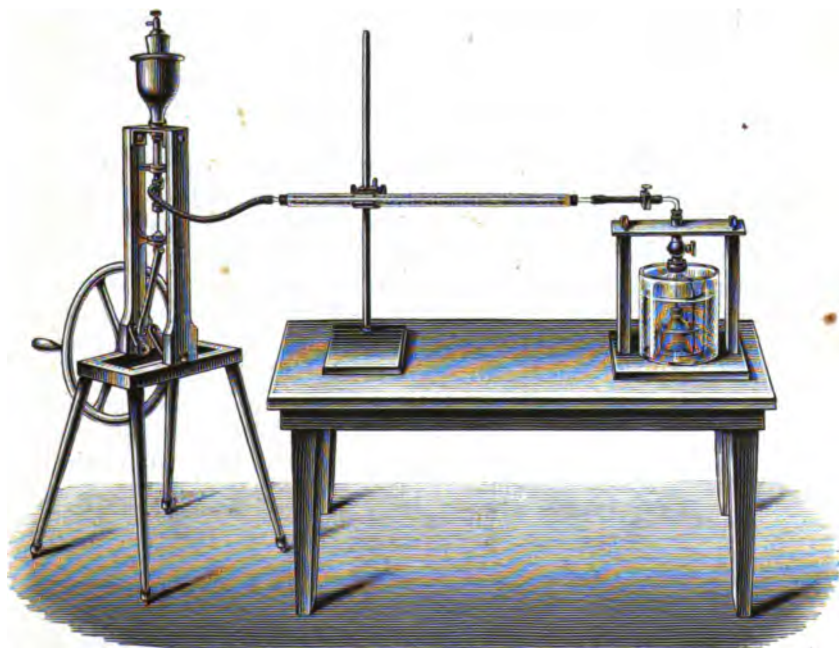


soll. In die beiden siebartig durchlöcherten, kupfernen Gefässe *A* und *B* werden Marmorstückchen gebracht und die beiden Glasbehälter mit Salzsäure gefüllt, welche zuvor mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war. Das Gas sammelt sich in den Glocken und gelangt durch die gemeinschaftliche Ausströmungsröhre *h* zunächst in eine mit Natriumhydrocarbonatstücken gefüllte U-Röhre, um hierdurch von Chlorwasserstoffdämpfen befreit zu werden. Von da tritt das Gas in eine 1 m lange und 2 oder 2·5 cm weite Röhre, welche mit Stücken (nicht Körnern) von Chlorcalcium gefüllt ist. Um das Mitreissen kleiner Chlorcalciumpartikelchen in den Pumpenstiefel zu vermeiden, ist hinter dem Chlorcalcium ein Baumwollpfropfen locker eingeschoben, durch welchen das austretende

Gas filtriren muss, ehe es durch einen längeren Kautschukschlauch in die Ansatzröhre *s* des Pumpenstiefels gelangt.

Statt des Marmors bietet die Anwendung von Natriumhydrocarbonat (doppeltkohlensaurem Natrium) viele Vortheile. Das Gas entbindet sich viel reichlicher und der Entwickelungsapparat braucht darum nur halb so gross zu sein, resp. ein einziges der in Fig. 236 dargestellten Gefässe ist ausreichend; ferner kann verdünnte Schwefelsäure statt der Salzsäure verwendet werden und deshalb ist die U-Röhre mit Natriumhydrocarbonat überflüssig. Zweckmässig füllt man 0·75 bis 1 Kg des genannten, kleine Stückchen bildenden Salzes in ein Säckchen aus Leinenzeug, Fig. 237, in welches man oben einige Löcher geschnitten

Fig. 237.



hat, im Falle das Gewebe etwas zu dicht sein sollte. Der Sack wird durch den Bindfaden an einen Haken gehängt, welcher innen an der den Hahn tragenden Messingfassung der Glocke angebracht ist. Das Säckchen muss ganz im unteren Theil der Glocke hängen und darf nicht unten hervorragen. Damit es durch das entwickelte Gas nicht emporgehoben wird und oben auf der Säure schwimmt, ist das Säckchen durch eine zweite Schnur gehalten, welche an seinem unteren Theil eingebunden und aussen am Glockenhals befestigt ist, wie die Figur erkennen

lässt. Die zu verwendende Schwefelsäure wird etwa mit dem vierfachen Gewicht Wasser vorher verdünnt.

Soll die Operation beginnen, so ist zunächst die schmiedeeiserne Flasche zu wiegen resp. eine ihr gleiche Tara auf die Wage zu legen. Dann schraubt man die Flasche fest auf den Pumpenstiefel, setzt den Blechmantel auf und füllt den Zwischenraum mit Eisstückchen oder der Kältemischung aus Eis und Kochsalz, so dass die Flasche bis hoch hinauf damit umgeben ist. Ist die Communication des Kohlensäuregases zwischen Pumpenstiefel und Entwickelungsapparat hergestellt, und letzterer mit Gas gefüllt, so beginnt man mit dem Pumpen. Nach etwa 20 Umdrehungen öffnet man den Ausströmungshahn *t* an der Flasche und lässt das eingepresste Gas sammt der in der Flasche enthaltenen Luft ausströmen; schliesst dann den Hahn wieder, öffnet nach abermaligen 20 Umdrehungen nochmals und wiederholt diese Manipulation etwa fünfmal, damit sicher alle Luft ausgetrieben ist. Erst dann schliesst man den oberen Hahn definitiv und giebt etwa 3000 Umdrehungen, wobei man, um Irrungen zu vermeiden, nach jedem Hundert einen Strich anschreibt und somit leicht Controle führen kann.

Während des Pumpens, welches nicht zu rasch ausgeführt werden darf, hat man von Zeit zu Zeit den hervorragenden Theil der Flasche und den Pumpenstiefel mit der Hand zu befühlen, um eine Erwärmung der Eisenwände rechtzeitig wahrzunehmen. In Folge der Compression resp. auch der Reibung im Pumpenstiefel findet bedeutende Wärmeentwickelung statt, wodurch sich bei vorgeschrittener Verdichtung ein gefährlicher Druck in der Flasche herstellen kann. Bei — 10° erfolgt die Verdichtung schon bei 27 Atmosphären, bei 0° sind 36 Atmosphären Druck nöthig, und bei + 30° beträgt der Druck der flüssigen Säure schon 76 Athmosphären. Also ist sofort das Pumpen auf einige Zeit einzustellen, sobald die Flasche[1]) warm zu werden scheint. Dieselbe ist stets gut zu kühlen und das sich am Boden des Blechmantels sammelnde Wasser öfter abzulassen und durch frisches Eis zu ersetzen.

Man glaube nicht, dass das im unteren Theil des Mantels befindliche Wasser 0° habe, so lange oben noch Eisstücke vorhanden sind, denn letztere sind oft durch ihre gegenseitige Berührung am Herabgleiten gehindert und das Wasser, welches das untere am meisten erhitzte Ende der Flasche abkühlen soll, kann darum leicht eine viel höhere Temperatur erreichen. Bei etwas raschem Pumpen kann die Flasche binnen ganz kurzer Zeit (5 bis 10 Minuten) sehr warm werden.

Darum dürfte besonders gegen das Ende der Operation hin häufiges Befühlen der Flasche sowie im Uebrigen Vermeidung von Lufteintritt in dieselbe als die wichtigsten Factoren zu bezeichnen sein, auf welche man seine Achtsamkeit zu lenken hat.

---

[1]) Auch wenn nur der Pumpenstiefel sich erwärmt hat, unterbreche man die Operation einige Minuten.

Liefert der Entwickelungsapparat nicht lebhaft genug ausreichendes Gas, oder wird zu rasch gepumpt, so kann der Fall eintreten, dass die Säure ausserhalb der Glocke tiefer steht als innerhalb. Dies darf sich nicht ereignen, da sonst durch undichte Stellen an den Verbindungsschläuchen und Stopfen Luft eingesaugt und in die Condensationsflasche befördert werden kann. Entweder ist dann langsamer zu pumpen oder ein grösserer resp. noch ein zweiter Entwickelungsapparat anzufügen. Sollte eine derartige Manipulation aus irgend welchen Gründen nöthig werden, nachdem das Pumpen bereits längere Zeit im Gange war, so muss besondere Sorgfalt angewandt werden, dass beim Abnehmen eines Verbindungsschlauchs keine Luft in die mit der Pumpe noch verbundenen Apparattheile gelangt. Am besten schliesst man zuvor den Schlauch, welcher von der Entwickelungsglocke ausgeht, dicht an diesem Ende durch einen Quetschhahn ab und entfernt dann die zur Glocke führende Röhre. Erst wenn aus dem später zu verwendenden Entwickelungsapparat alle Luft ausgetrieben ist, verbindet man diesen wieder mit dem Gasleitungsschlauch und entfernt oder öffnet erst dann den Quetschhahn.

Sind 3000 bis 3500 Umdrehungen ausgeführt worden, so unterbricht man das Pumpen, kühlt die Flasche nochmals durch erneutes Eis oder frische Kältemischung und schraubt sie dann nach Entfernung des Mantels vom Pumpenstiefel ab. Die nun zu controlirende Gewichtszunahme ergiebt, ob das Pumpen noch fortzusetzen sei. Beträgt die Zunahme 300 bis 350 g, was bei zweistündigem Pumpen (3000 bis 3500 Umdrehungen) erreicht zu werden pflegt, so ist eine ausreichende Menge flüssigen Anhydrids gebildet worden, um damit die später erwähnten Versuche anstellen zu können.

Die untere Oeffnung der Flasche wird dann durch einen aufzuschraubenden Messingpfropf verschlossen, damit kein Gas entweicht, im Falle das Ventil bei längerem Aufbewahren der Flasche nicht hermetisch schliessen sollte. Letztere ist in einem Kübel mit Eis bis zur Vorlesung aufzuheben.

In manchen Laboratorien werden die flüssige Kohlensäure enthaltenden Flaschen Monate, ja Jahre lang im Keller liegen gelassen und es ist auch empfohlen worden, eine gefüllte Flasche niemals ganz zu entleeren, um bei späterer Benutzung sofort Gas einpumpen zu können, welches sich alsbald verflüssigt, da ja der hohe Druck bereits vorhanden ist. Ich kann zu einem derartigen Verfahren nicht rathen, wenn ich auch nicht im Stande bin, Gegenbeweise vorzubringen. Ob durch einen so ausserordentlichen Druck bei lange andauernder Wirkung vielleicht ebenso wie durch fortgesetzte Erschütterungen die Structur des Schmiedeeisens so umgeändert werden kann, dass das Material weniger widerstandsfähig wird, ist wohl nicht ganz undenkbar. (Eine, bei dem Versuch Stickoxydulgas zu verdichten, vor Jahren im hiesigen Laboratorium mit grosser Gewalt zersprungene Flasche zeigt ziemlich körnigen Bruch, obwohl sie aus Schmiedeisen gefertigt war, wie die Vernietung an den zum

Andenken dahier aufbewahrten Bruchstücken zeigt — schmiedbaren Guss kannte man zu jener Zeit noch nicht.)

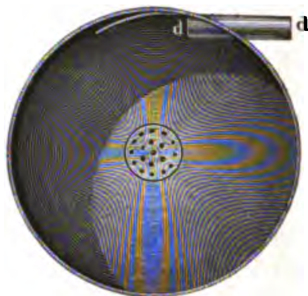
b. Festes Kohlensäure-Anhydrid.

Oeffnet man die Schraube *t* der mit flüssigem Anhydrid gefüllten Flasche, nachdem diese umgekehrt ist, d. h. mit dem Theil *gtn* nach unten und dem Ventil nach oben steht, so fliesst aus der Röhre *n* keine Flüssigkeit aus, da diese alsbald verdunstet, sobald sie die Röhre verlässt. Schiebt man jedoch die unten befindliche Ausströmungsröhre *n* in das

Fig. 238.



Fig. 239.



kurze Ansatzrohr *dd* einer aus zwei Hälften zusammengesetzten Blechdose Fig. 238 und Fig. 239, welche an gegenüberstehenden Orten siebartig durchlöchert ist, so verdunstet das eintretende, flüssige Anhydrid zum Theil und bewirkt dadurch eine so bedeutende Temperaturerniedrigung, dass ein anderer Theil des Anhydrids gefriert, d. h. zu einem schneeartigen festen Körper erstarrt, welcher sich in der Dose ansammelt.

Um möglichst viel festes Anhydrid zu gewinnen, ist es rathsam, die das flüssige Product enthaltende Condensationsflasche zuvor in eine frische Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu legen, um so schon im Voraus dem Anhydrid eine möglichst niedrige Temperatur zu ertheilen.

Man lässt dasselbe etwa 4 bis 5 Secunden lang einströmen, schliesst dann den Hahn, entfernt die Flasche und nimmt die Hälften der Dose auseinander, indem man sie an den mit Holz [1]) überkleideten Griffen fasst.

[1]) Vor einer directen Berührung der Messingwände der Dose hat man sich sehr zu hüten, weil die Haut an den betreffenden Stellen zerstört wird und leicht Fetzen derselben an dem Metallblech anhaften, wenn man die Hand entfernt.

Etwas des entstandenen schneeartigen Körpers schütte man auf einen Teller, welcher hierauf unter den Zuhörern herumgegeben wird. Auf die Hand gelegt, erregt das feste Anhydrid nur geringes Kältegefühl, weil durch die fortwährende Verdampfung eine die innige Berührung hindernde Gasschicht erzeugt wird. Drückt man jedoch mit dem Finger fest auf das Anhydrid, so empfindet man einen lebhaften Schmerz und es bildet sich eine Brandblase.

Um mit dem schneeartigen Anhydrid starke Kältewirkungen hervorzubringen, mischt man einen Löffel voll davon in einem tiefen Porcellanschälchen oder einem geräumigen Porcellantiegel mit 10 bis 20 Tropfen Aether, so dass ein dicker Brei entsteht, in welchen man ein Weingeistthermometer taucht und die erzielte äusserst niedrige Temperatur abliest.

Hierauf giesse man etwas Quecksilber in die Kältemischung und rühre diese mit einem Glasstab um. Das Metall erstarrt alsbald, doch ist es gut, dasselbe noch einige Augenblicke länger in der Mischung zu lassen, ehe man es mit einer Zange herausnimmt, und auf einem Ambos mit dem Hammer schlägt, um seine Festigkeit zu zeigen. Die Quecksilberplatte ist dann, weil sie bald zerfliesst, wieder in eine Schale zu legen.

3. Eigenschaften des gasförmigen Kohlensäure-Anhydrids.

a. Hohes specifisches Gewicht.

α. Quantitative Bestimmung. Dass Kohlensäuregas 1·5 mal schwerer als die atmosphärische Luft ist, lässt sich mittelst der Wage in ganz analoger Weise darthun, wie es von mir [1]) bezüglich des specifischen Gewichts des Wasserstoffs empfohlen wurde. Nur ist jetzt der Literkolben (Fig. 44, S. 74) nicht verkehrt, sondern aufrecht zu befestigen und kann darum geradezu auf die Wagschale gestellt werden. Ist die Tarirung vollendet, so verbindet man den Schlauch *b* mit einer Glasröhre, welche das durch Chlorcalcium oder Schwefelsäure getrocknete Kohlensäuregas in raschem Strome zuführt, während beide Quetschhähne *a* und *b* offen stehen. Ist in solcher Weise etwa eine Minute lang Gas eingetreten, so wird zunächst die Gaszufuhr abgesperrt und dann der Hahn *a* und zuletzt auch *b* geschlossen.

Entfernt man hierauf die Zuleitungsröhre, so zeigt sich, dass der Literkolben bedeutend schwerer geworden ist. Man wird genöthigt sein,

---

[1]) Im zweiten Novemberheft der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft beschrieb Friedr. C. G. Müller ganz den nämlichen Versuch. Da jedoch die erste Lieferung vorliegenden Buches, welche die Bestimmung des specifischen Gewichts des Wasserstoffs enthielt, um jene Zeit bereits im Buchhandel erschienen war und der betreffende Versuch also schon lange Zeit zuvor niedergeschrieben sein musste, so wird Niemand daran zweifeln, dass wir Beide in selbstständigster Weise die Versuchsdispositionen erdacht haben.

(bei 15⁰ und 760 mm Atmosphärendruck) 0·63 g auf die andere Wagschale zu legen, damit das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Unter den angegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen wiegt 1 l Luft = 1·225 g; also 1 l Kohlensäuregas = 1·225 + 0·63 = 1·855 g. Das Verhältniss der Gewichte ist also $\frac{1\cdot855}{1\cdot225} = 1\cdot51$. Das Kohlensäuregas ist folglich 1·51mal schwerer als ein gleich grosser Raum Luft. Das angegebene, wirklich von mir erhaltene Versuchsresultat stimmt mit genauen Untersuchungen recht gut überein, da diese 1·524 als Verhältnisszahl verlangen.

Differiren Temperatur oder Barometerstand wesentlich von den Normalzahlen, so kann man sich die betreffenden Werthe nach der Seite 74 angegebenen Weise umrechnen; die Unterschiede sind indess nicht bedeutend.

β. Um qualitativ die grössere Schwere des Kohlensäuregases zu zeigen, verfährt man einfacher in folgender Weise:

Auf eine gute Tarirwage wird ein etwa 1 l fassendes Becherglas gestellt und die Wage ins Gleichgewicht gebracht.

Giesst man nun Kohlensäuregas aus einem grossen, damit gefüllten Cylinder in das auf der Wage stehende Becherglas über — doch ohne dasselbe zu berühren und die Wage ins Schwanken zu bringen —, so sinkt die das Becherglas tragende Wagschale sofort herab. Nimmt man dann das Becherglas weg und giesst das Kohlensäuregas aus, so zeigt das jetzt wieder mit Luft gefüllte Gefäss, wenn es auf die Wage gebracht wird, das alte Gewicht.

Dass selbst ein so schweres Gas wie das Kohlensäure-Anhydrid sich nicht lange in offenen Gefässen aufbewahren lässt, sondern trotz seiner Schwere auch aufwärts in die Luft diffundirt, lässt sich dadurch zeigen, dass man das Becherglas, welches auf der Wage wiederum Gleichgewicht hervorgerufen hat, nochmals durch Eingiessen mit Kohlensäuregas füllt, so dass seine Wagschale sinkt und nun die ganze Vorrichtung einige Zeit sich selbst überlässt. Das Kohlensäuregas diffundirt in die Luft und diese in das Becherglas und nach etwa 5 bis 10 Minuten steht die Wage wieder von selbst im Gleichgewicht.

γ. Dass Kohlensäuregas in einem mit Luft gefüllten Gefäss zu Boden sinkt, beweist folgender Versuch.

In ein hohes Becherglas oder einen Cylinder legt man ein Brettchen, auf welchem einige Wachskerzchen von verschiedener Höhe befestigt sind. Auch ein treppenförmig gebogener Draht- oder Glasstab, auf dessen Stufen kleine, etwa gleich grosse Kerzchen festgeklebt sind, lässt sich mit Vortheil verwenden, Fig. 240. Man zündet die Kerzen an und leitet einen raschen Strom von Kohlensäuregas bis auf den Boden des Gefässes. Das unterste Licht erlischt zuerst, dann das zweite u. s. f.

Ist der Gasstrom zu langsam oder das Gefäss zu weit und niedrig,

so erlöschen die oberen Flammen nicht, weil sich dann im Gefäss eine so starke Luftcirculation bildet, dass stets neue atmosphärische Luft den Flammen zugeführt und das Kohlensäuregas herausgerissen wird.

Fig. 240.



δ. Ausgiessen einer brennenden Kerze. Aus einem auf trocknem Wege mit Kohlensäuregas gefüllten, weiten Cylinder giesst man das Gas gerade so über einer brennenden Stearinkerze aus, als ob es eine Flüssigkeit wäre. Das Kohlensäuregas fällt durch die Luft auf die Flamme herab und bewirkt deren Erlöschen.

ε. Ueberfüllen durch die Luft. Von zwei gleich grossen und gleich weiten Glascylindern wird der eine mit Kohlensäure-Anhydrid gefüllt. Eine eingetauchte brennende Wachskerze erlischt augenblicklich in diesem Cylinder, während sie wieder angezündet in dem anderen, mit Luft gefüllten hell fortbrennt.

Fig. 241.



Nun hält man den mit Kohlensäuregas gefüllten Cylinder *A*, Fig. 241, so über die Mündung des anderen Cylinders *B*, dass das Gas aus *A* nach *B* herunterfallen kann, indem man gerade wie beim Ausgiessen einer Flüssigkeit das Fussende des Cylinders *A* langsam in die Höhe hebt.

Dass wirklich eine Umfüllung des Kohlensäuregases eingetreten ist, zeigt die Kerzenflamme, welche nunmehr im Cylinder *A* weiterbrennt, in *B* aber erlöscht.

ζ. Ueberfüllen mit Hülfe eines Hebers.

Das kürzere Ende eines weiten Glashebers einfachster Construction, Fig. 242 (a. f. S.), wird bis zum Boden eines grossen, mit Kohlensäuregas

erfüllten Cylinders herabgeführt; saugt man alsdann einen Augenblick an dem längeren Heberarm, bis sich die Kohlensäure durch den Geschmack kundgiebt und hält dann rasch einen kleinen Glascylinder unter, doch so, dass der längere Heberarm bis fast auf dessen Boden reicht, so fliesst das Gas des oberen Cylinders von selbst in das untere Gefäss ab und kann hier mit Hülfe einer Kerzenflamme nachgewiesen werden. (Nach einer mündlichen Mittheilung des Herrn Professor R. Böttger.)

Fig. 242.



b. Kohlensäuregas unterhält nicht das Verbrennen einer Kerze.

Dass das Gas selbst nicht brennbar ist und auch das Verbrennen einer Kerze nicht zu unterhalten vermag, ergiebt sich aus den vorstehenden Versuchen, bei welchen die Gegenwart des Kohlensäuregases eben durch das Erlöschen einer Kerze documentirt wurde.

Um der Vermuthung zu begegnen, die Kerzenflamme sei vielleicht zu klein und zu wenig heiss, um das Kohlensäuregas zu zerlegen, entzünde man das aus einer Glasröhre ausströmende Leuchtgas und führe die Flamme in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder; sie erlischt sofort. Eine Wasserstoffflamme verhält sich ebenso, doch brennt das über die Kohlensäureatmosphäre aufgestiegene Gas manchmal oben weiter.

c. Kohlensäuregas kann den Athmungsprocess der Thiere nicht unterhalten.

Ebensowenig wie eine Kerzenflamme vermögen die Lungen der Thiere dem Kohlensäuregas seinen Sauerstoff zu entziehen; ein Thier erstickt alsbald in einer Kohlensäureatmosphäre.

Man kann den Versuch mit dem in Fig. 184 S. 287 gezeichneten Apparate ausführen und eine Maus oder Taube in den Cylinder bringen. Es ist jedoch unnöthig das überschüssige, ja sonst ganz unschädliche

Gas in eine Absorptionsflasche oder in den Abzug zu leiten und man kann deshalb auch die den Cylinder bedeckende Platte weglassen.

Nimmt man die Taube, sobald sie bewegungslos geworden ist, sofort wieder aus der Kohlensäureatmosphäre heraus, und lässt sie etwas reines Sauerstoffgas einathmen, in dem man sie in ein damit gefülltes Gefäss setzt oder ihren Schnabel der geöffneten Ausströmungsröhre eines Sauerstoffgasometers nähert, so erlangt das Thier sehr rasch wieder Leben.

d. Kohlensäuregas durch Kalium zersetzt.

α. Getrocknetes Kohlensäuregas wird durch eine Kugelröhre, Fig. 243, geleitet, in welcher sich ein erbsengrosses, gut mit Fliesspapier abgewischtes und von seiner Rinde befreites Kaliumstückchen befindet. Erst wenn alle Luft aus dem Entwickelungsapparat und der Kugelröhre ausgetrieben ist, erhitzt man das Kalium durch eine kräftige Gas- oder Weingeistflamme, bis lebhafte Feuererscheinung eintritt. Das Kohlensäure-Anhydrid wird theilweise durch das Kalium zerlegt, es entsteht kohlensaures Kalium und schwarze Kohle wird abgeschieden, welche das Innere der Kugel an der Stelle überzieht, wo vorher das Kalium gelegen hatte.

Fig. 243.



Diese herkömmliche, einfache Methode hat den Nachtheil, dass die Kohleabscheidung eine sehr geringe ist, und der kleine schwarze Fleck in der Kugel nicht als besonders charakteristisch erscheint. Die Zersetzung des Kohlensäuregases durch brennendes Magnesium ist mehrfach als Vorlesungsversuch empfohlen worden; meiner Erfahrung nach ist aber auch hier die Kohleabscheidung äusserst minimal.

β. Um eine stärkere, weithin sichtbare Kohlenstoffabscheidung zu erzielen, empfehle ich in der folgenden Weise zu verfahren,

welche darauf beruht, die Zersetzung durch bedeutend vergrösserte Oberfläche des Kaliums, sowie durch Anwendung von Kaliumdampf zu unterstützen.

Ein mit Fliesspapier gut abgetrocknetes Kaliumstückchen etwa von der doppelten Grösse einer Erbse wird in eine schwerschmelzbare Kugelröhre, Fig. 244, gebracht, deren Kugel etwa 4 cm Durchmesser besitzt. In Verbindung hiermit steht eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Trockenflasche. Dieselbe wird durch einen dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen, welcher erlaubt Wasserstoffgas und Kohlensäure nach einander eintreten und dann in die Kugelröhre gelangen zu lassen.

Die beiden Gase werden constanten Entwickelungsapparaten entnommen, welche mit Hähnen versehen sind.

Zunächst lässt man einige Kohlensäuregasblasen austreten, um die Luft aus der Röhrenleitung bis zur Trockenflasche auszutreiben; dann ist der Kohlensäurehahn zu schliessen und der Hahn des Wasserstoff-

Fig. 244.



apparats soweit zu öffnen, dass ein mässiger Gasstrom resultirt. Sobald die Luft aus der Trockenflasche sammt Kugelröhre entfernt ist, erhitzt man das Kalium bis es sich in einen die Kugel erfüllenden, schweren, grünen Dampf verwandelt, welcher sich an der inneren Glaswand zu einem glänzenden Ueberzug condensirt. Sobald dies eingetreten ist, dreht man den Wasserstoffhahn zu und öffnet den Kohlensäurehahn weit. Augenblicklich erglüht die Kugel sehr heftig und nach dem Aufhören der einige Secunden dauernden Glüherscheinung zeigt sich die ganze Kugel und oft auch ein längeres Röhrenstück mit schwarzer blättriger Kohle überzogen. Wird die Kugelröhre nach dem Erkalten mit Wasser ausgespült, so läuft dasselbe durch suspendirte Kohlenflitter schwarz gefärbt ab.

e. Löslichkeit des Kohlensäure-Anhydrids in Wasser.

α. Bei gewöhnlichem Atmosphärendruck. Eine Literflasche wird über kaltem Wasser zur Hälfte mit Kohlensäuregas gefüllt, wobei ein kräftiger Gasstrom zu geben ist.

Man verschliesst die Flasche unter Wasser mit dem Ballen der Hand, schüttelt tüchtig und nimmt die Hand weg. Mit Geräusch stürzt die äussere Luft in den entstandenen gasverdünnten Raum. Oeffnet man das Gefäss nach dem Schütteln aber unter Wasser, so steigt dieses rasch in die Höhe und erfüllt die Flasche zum grossen Theil.

Das auf die erste Art erhaltene stärkere kohlensaure Wasser ist zu einigen unten angegebenen Reactionen der Kohlensäure zu verwenden.

β. Unter höherem Druck gesättigtes Kohlensäurewasser (Sodawasser).

aa. Der höhere Druck kann durch das sich in geschlossenem Raum entwickelnde Gas selbst erzeugt werden. Der hierfür geeignetste kleine Apparat ist der Liebig'sche Gaskrug, welcher jetzt zwar seltener im Gebrauch ist, aber das Princip der in Sodawasserfabriken angewandten sogenannten „Selbstentwickler" sehr gut darstellt.

Der steinzeugne Krug besitzt bei *A*, Fig. 245, einen Boden, durch welchen eine Anzahl feiner Löcher führen. Im unteren Raum wird das

Fig. 245.



Fig. 246.



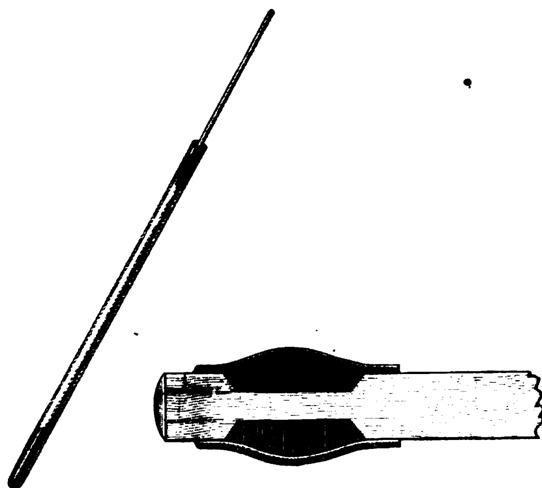
Gas aus Natriumhydrocarbonat (doppeltkohlensaurem Natrium) und Weinsäure entwickelt und tritt durch die Oeffnungen bei *a* in den mit Wasser gefüllten oberen Raum, wo es absorbirt wird. Durch einen Druck auf den Knopf Fig. 246 wird ein Ventil geöffnet und nun presst das comprimirte Gas das kohlensaure Wasser durch die Steigröhre und das Abflussrohr heraus.

Die Quantität der für die Kohlensäureerzeugung zur Verwendung gelangenden Materialien richtet sich nach der Grösse des Krugs; die vom

Fabrikanten angegebenen Gewichtsverhältnisse dürfen nicht überschritten werden, damit der Krug nicht zersprengt wird.

Zur Füllung desselben ist nach der Entfernung der Steigröhre mit Hülfe eines Trichters der Krug zunächst völlig mit Wasser zu füllen, dann wird ein halbes Trinkglas voll davon wieder ausgegossen und dies bis später aufbewahrt. Nun setzt man die Steigröhre wieder an ihren Platz, schiebt den bajonettartigen Verschluss zu und schraubt den Hahn noch vollends fest. Dann wird der Krug umgelegt, so dass die Tubulatur der unteren Kammer nach oben steht. Man öffnet sie und bringt zuerst das abgewogene Natriumhydrocarbonat und dann die Weinsteinsäure oder Citronensäure in die Kammer und giesst zuletzt das dem oberen Raum entnommene, halbe Trinkglas voll Wasser nach. Hierauf ist sofort der Bajonettverschluss wieder einzusetzen und die Schraube fest zuzudrehen; dann stellt man den Krug aufrecht, schüttelt ihn einige Mal und lässt ihn $^1/_2$ Stunde stehen. Diese Zeit ist nöthig, um die Kohlensäure völlig zu entwickeln und absorbiren zu lassen. Da es in der Vor-

Fig. 247.



lesung auf die Güte des Sodawassers nicht ankommt, so kann man auch schon nach einigen Minuten davon abzapfen, indem man auf den Knopf des Apparates drückt.

bb. Das Einpressen der Kohlensäure in das Wasser geschieht in Fabriken jetzt meist durch Pumpwerke. Um auch diese Methode durch einen Vorlesungsversuch zu versinnlichen, kann folgendermaassen [1]) verfahren werden:

[1]) Diesen Versuch hatte ich zwar ganz selbstständig ausgedacht, fand aber später, dass Merz schon vor Jahren ein gleiches Verfahren veröffentlicht hatte.

Eine nicht zu dünnwandige, etwa 90 cm lange Röhre, deren Weite 1·5 bis 2 cm beträgt, ist an einem Ende zuzuschmelzen; dann stellt man sich einen Kolben her, indem man einen 1 m langen, starken Holzstab [1]) nächst dem einem Ende auf etwa 9 cm Länge einkerbt (siehe die Durchschnittszeichnung Fig. 247) und in die Vertiefung Schnur aufwickelt bis zu solcher Höhe, dass der hierauf übergestreifte Kautschukschlauch beim Einschieben des Stabs in die Glasröhre an deren Wandung genügend fest anliegt. Der so erhaltene Kautschukkolben ist vor dem Gebrauch in Wasser zu tauchen, damit er in der Röhre nicht anklebt, sondern leicht beweglich bleibt.

Zur Ausführung des Versuchs wird eine etwa 10 cm hohe Schicht kalten Wassers in die Röhre gefüllt und dann durch eine lange, dünnere Glasröhre ein kräftiger Kohlensäurestrom bis in das Wasser hinabgeleitet, so dass sich dieses mit Gas sättigt, und auch aus der Röhre alle Luft ausgetrieben und durch Kohlensäure ersetzt wird. Nach einer halben Minute ist dies geschehen; man zieht dann die noch fortwährend gaszuführende Glasröhre langsam heraus und setzt sofort die Kolbenstange ein. Schiebt man diese nun langsam etwa bis zum ersten Drittel der Röhre hinab und schüttelt das in letzterer enthaltene Wasser mit dem comprimirten Gase, so wird dasselbe aufgelöst; man presst jetzt den Kolben bis zur Mitte der Röhre, schüttelt und stösst ihn dann bis nahe über den Wasserspiegel herunter. Nach nochmaligem Schütteln des Röhreninhalts ist die Kolbenstange nun rasch vollständig herauszuziehen. Das unter stärkerem Druck mit Gas gesättigte Wasser moussirt dann einige Minuten lang sehr lebhaft und schmeckt ausserordentlich prickelnd. Das längere Zeit andauernde Perlen des so dargestellten Sodawassers lässt sich auch aus der Ferne gut wahrnehmen.

4. Reactionen des Kohlensäure-Anhydrids und seiner wässerigen Lösung.

Blaues Lackmuspapier wird durch kohlensäurehaltiges Wasser weinroth gefärbt; die Röthung verschwindet wieder beim Trocknen des Papierstreifens.

Kohlensäuregas oder dessen wässerige Lösung fällt aus Kalk- oder Barytwasser die entsprechenden Carbonate als weisse, in Salz- oder Salpetersäure lösliche Niederschläge.

Diese lösen sich bei Ueberschuss von Kohlensäure wiederum auf, Hydrocarbonate bildend, deren Lösung beim Erhitzen abermals die betreffenden Carbonate als Niederschläge liefert.

Mit Kalkwasser und Kohlensäurewasser lassen sich diese Reactionen sehr gut ausführen.

---

[1]) Soll statt dessen spanisches Rohr verwendet werden, so müssen die Poren desselben an den Querschnitten mit Siegellack verschlossen sein, weil sonst das Gas durch den Stab entweicht.

Barytwasser enthält viel mehr Hydroxyd gelöst und bedarf darum bedeutendere Mengen von Kohlensäure.

Lösungen von Chlorcalcium und Chlorbarium werden durch Kohlensäuregas oder dessen wässerige Lösung nicht gefällt.

5. Bildung normaler kohlensaurer Salze und Charakteristik derselben.

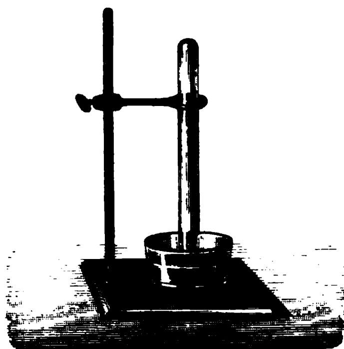
a. Aus Alkalimetall und Kohlensäuregas siehe Seite 393 und 394.

b. Aus Kohlensäuregas und Hydroxyden.

Kohlensäure-Anhydrid wird von Kali- oder Natronlauge, Barytwasser, Kalkmilch etc. mit grosser Leichtigkeit absorbirt.

α. Ein mit luftfreiem Kohlensäuregas gefüllter enger Cylinder, Fig. 248, wird über Quecksilber abgesperrt; lässt man nun etwas concentrirte Kalilauge mit Hülfe einer Hakenpipette eintreten, so absorbirt die Lauge sehr rasch alles Gas, besonders beim Rütteln des Cylinders.

Fig. 248.



Um zu zeigen, dass die Kohlensäure im vorliegenden Fall chemisch gebunden ist, bringt man hierauf mittelst einer Hakenpipette etwas concentrirte Salzsäure in den Cylinder. Sofort entwickelt sich das absorbirt gewesene Gas und drückt das Quecksilber wieder in dem Cylinder herab.

β. Einen enghalsigen Kolben füllt man mit Kohlensäuregas an, giesst etwas Kalkmilch in denselben, verschliesst mit dem Ballen der Hand und schüttelt tüchtig. Das Gas wird absorbirt, es entsteht ein leerer Raum und der äussere Luftdruck verhindert, dass der Kolben vom Ballen der Hand herabfallen kann. Nur mit Gewalt kann man das Gefäss abreissen, wobei die Luft mit Heftigkeit in dasselbe einströmt.

c. In Wasser unlösliche Carbonate erhält man durch Vermischen der Lösungen von kohlensaurem Kalium, Natrium oder Ammonium mit den Lösungen der betreffenden Metallsalze.

Chlorbariumlösung mit Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt, bewirkt Ausfällung von weissem Bariumcarbonat.

Kupfersulfatlösung scheidet mit Natriumcarbonat hellblaues Kupfercarbonat aus.

d. Sämmtliche kohlensaure Salze — ob in Wasser löslich oder nicht — sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Uebergiessen mit

Salzsäure, Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlensäure-Anhydrid unter lebhaftem Aufbrausen entwickeln.

6. **Hydrocarbonate**, saure oder doppeltkohlensaure Salze, entstehen wenn normale, gesättigte Carbonate mit überschüssiger Kohlensäure zusammentreffen.

Die Hydrocarbonate des Calciums, Bariums etc. lösen sich in Wasser, während die gesättigten Carbonate dieser Metalle unlöslich sind. Fügt man daher z. B. zu in Wasser suspendirtem, frisch gefälltem kohlensaurem Calcium Kohlensäurewasser, so löst sich der Niederschlag auf.

Natriumhydrocarbonat ist schwerer löslich als das normale Salz, darum scheidet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus, wenn man einige mit Wasser benetzte Sodakrystalle in einen Kolben bringt, Kohlensäuregas einleitet und das verkorkte Gefäss unter öfterem Schütteln des Inhalts stehen lässt. Nach 10 bis 15 Minuten hat sich in dem Kolben ein weisser Sand gebildet, wobei der vorher nasse Gefässinhalt nunmehr trocken geworden ist (im Falle nur ganz wenig Wasser vorhanden war), da ja die Elemente des Wassers bei der Bildung des Hydrocarbonats aufgenommen werden.

Die Hydrocarbonate entwickeln beim Erhitzen (auch in Lösung) Kohlensäuregas und es hinterbleibt normales Salz. Befand sich das saure Salz in Lösung und ist das normale in Wasser unlöslich, so scheidet sich letzteres beim Erhitzen der Flüssigkeit als Niederschlag aus.

Man fällt Kalkwasser mit Kohlensäure-Wasser oder -Gas; fügt einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu bis die Flüssigkeit klar geworden ist und erhitzt sie dann zum Sieden.

§. 3.

Kohlenoxyd, CO.

1. Bildung und Gewinnungsweise.

a. **Bildung aus Kohlensäure-Anhydrid und glühender Kohle.**

Dieser Process, welcher das Auftreten des Kohlenoxyds bei Kohlenfeuerungen erklärt, wird durch folgenden Versuch dargestellt.

In der Rinne des Lampenofens erhitzt man eine etwa 40 bis 50 cm lange, mit Holzkohlenstückchen gefüllte Verbrennungsröhre zum starken Glühen und leitet einen durch Chlorcalcium getrockneten langsamen Kohlensäurestrom durch die Röhre Fig. 249 [1]) (a. f. S.)

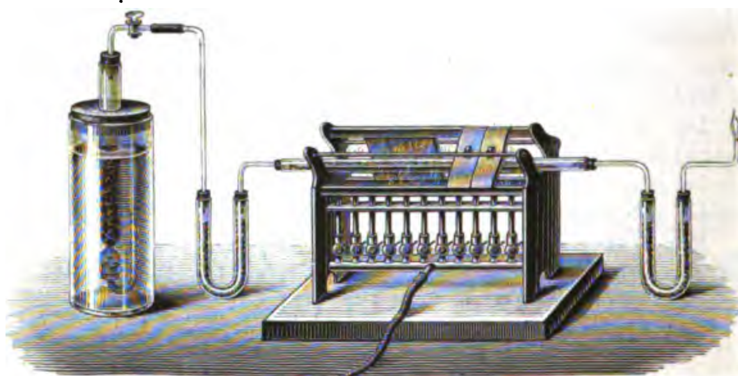
---

[1]) Die auf dieser Zeichnung angedeutete Abänderung des Kohlensäure-Ent-

Das Gas tritt aus der Verbrennungsröhre durch eine mittelst Kork befestigte, enge Glasröhre in die Luft und kann hier direct entzündet werden, wobei man eine 1 bis 2 cm hohe, blaue Flamme erhält. Zweckmässiger erscheint es, um eine grössere Kohlenoxydflamme zu erzielen, das austretende Gas über Wasser in einen Glascylinder zu leiten und nach vollendeter Füllung das in demselben enthaltene Gas anzuzünden und durch gleichzeitig (mittelst eines Giesskännchens) einzugiessendes Wasser aus dem Cylinder herauszutreiben.

Ist der Kohlensäuregasstrom zu rasch, so geht er theilweise unreducirt durch die Röhre und das Kohlenoxydgas lässt sich nicht entzünden. Darum empfiehlt es sich, hinter der Verbrennungsröhre eine mit Natronkalk [1]) gefüllte U-Röhre einzuschalten (s. die Figur), so dass hier der grösste Theil des unzersetzten Kohlensäure-Anhydrids zurückgehalten wird. Das Gas durch Kali- oder Natronlauge zu leiten, um es von der

Fig. 249.



Kohlensäure zu befreien ist nicht räthlich, da dann die aus der Röhre brennende Flamme fortwährend unterbrochen wird, und ein stärkerer Gasstrom doch nicht gegeben werden darf; zudem würde auf diese Weise nur ein kleiner Theil des Kohlensäure-Anhydrids zurückgehalten.

Statt der Verbrennungsröhre lässt sich bei diesem Versuch mit Vortheil ein etwa 20 cm langes und 1 cm weites Platinrohr verwenden, welches durch festes Zusammenrollen eines zuvor ausgeglühten Blechstreifens zu erhalten ist.

---

wickelungsapparats, (Verschliessen des inneren Cylinders durch einen Kork, welcher eine aufwärts gebogene Röhre trägt) hat den Zweck stets nur den oberen Theil der Flüssigkeit, welcher am wenigsten Salz gelöst enthält, in den Cylinder gelangen zu lassen. Die Röhre darf nicht zu eng sein (1·5 bis 2 cm Weite). — [1]) Statt dessen könnten auch Bimssteinstücke verwendet werden, welche mit Natronlauge getränkt sind.

In die Enden des mit Kohlestückchen gefüllten Platinrohrs schiebt man gut schliessende Glasröhren [1]) und erhitzt das Platinrohr durch mehrere untergestellte Gaslampen zum starken Glühen, während der Kohlensäurestrom das Rohr passirt.

b. Gewinnung des Kohlenoxyds aus Oxalsäure und Schwefelsäure.

In einem etwa 1 l fassenden Kolben (wie bei Fig. 23, S. 43) werden ungefähr 30 g krystallisirte Oxalsäure durch die Trichterröhre mit 180 g (etwa 100 cbcm) concentrirter Schwefelsäure übergossen und der Gefässinhalt etwas umgeschwenkt. Man erhitzt über dem Drahtnetz, wobei die Oxalsäure sich auflöst, und leitet das sich entwickelnde, aus Kohlenoxyd und Kohlensäure-Anhydrid bestehende Gasgemisch durch eine mit Kali- oder Natronlauge halbgefüllte Waschflasche, in welcher das Kohlensäuregas zum grössten Theil zurückgehalten wird. Das Kohlenoxydgas kann aus der zweiten Röhre der Waschflasche ausströmend direct entzündet werden; will man das Gas auffangen, so geschieht dies über Wasser. Man hüte sich, grössere Mengen des Kohlenoxydgases, seiner giftigen Wirkung halber, einzuathmen.

c. Gewinnung von Kohlenoxyd aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure. Diese Darstellungsmethode wird man nicht während der Vorlesung benutzen, da sie in theoretischer Beziehung an dieser Stelle doch keinerlei Erklärung gestatten dürfte. Nur um grössere Mengen des Kohlenoxydgases zu gewinnen und solches im Gasometer aufzusammeln, bediene man sich dieser Methode.

Der zu verwendende Apparat ist der vorige; nur ist es gut einen verhältnissmässig grösseren (etwa 2 l fassenden) Entwickelungskolben zu benutzen, da das Gemisch sehr stark schäumt.

1 Theil zerstossenes Blutlaugensalz wird in dem Kolben mit 9 Theilen concentrirter Schwefelsäure [2]) vermengt, und vorsichtig über dem Drahtnetz erhitzt bis die Gasentwickelung ganz geringes Schäumen verursacht; dann entferne man die Lampe. Die Reaction vollzieht sich nun von selbst in sehr stürmischer Weise. Wurde zu lange erhitzt, so steigt der Kolbeninhalt unfehlbar über.

Das entweichende Kohlenoxydgas enthält etwas Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid beigemengt, welche beide von der Natronlauge der Waschflasche zurückgehalten werden.

---

[1]) Zur Vorsorge kann man die Fugen mit etwas Gypsbrei zustreichen. — [2]) 15 g Blutlaugensalz und 135 g (etwa 74 cbcm) concentrirte Schwefelsäure liefern ungefähr 4 l Gas.

2. Eigenschaften des Kohlenoxyds.

a. **Brennbarkeit.** Um eine grosse, weithin sichtbare Kohlenoxydflamme zu erhalten, zündet man das in einem Cylinder über Wasser aufgefangene Gas an und giesst rasch Wasser aus einem Giesskännchen in den Cylinder, wodurch das Gas schnell herausgetrieben wird.

Dass das Verbrennungsproduct Kohlensäure-Anhydrid ist, zeigt man durch Ueberstülpen eines leeren Glaskolbens über die aus einer Röhre brennende Kohlenoxydflamme und darauf folgendes Eingiessen von Baryt- oder Kalkwasser in den Kolben und Umschütteln seines Inhalts.

b. **Kohlenoxyd vermag nicht die Verbrennung einer Kerze zu unterhalten.**

Das in einem Cylinder enthaltene Gas wird entzündet, worauf man durch die Flamme hindurch ein an umgebogenem Drahte befestigtes, brennendes Wachslicht bis in den unteren Theil des Cylinders herabführt. Die Wachskerze erlöscht sofort.

c. **Kohlenoxyd als Reductionsmittel.**

Ueber feingepulvertes Kupferoxyd, welches sich in einer schwerschmelzbaren Kugelröhre befindet, wird Kohlenoxydgas in langsamem Strom hinweggeleitet und das Kupferoxyd zum Glühen erhitzt. Die Glüherscheinung ist nicht so lebhaft wie bei der Reduction durch Wasserstoff, doch ist schon nach einigen Augenblicken der Process beendigt. Man lässt anfangs im Gasstrom erkalten, damit das fein zertheilte, rothe Kupferpulver sich nicht an der Luft sofort wieder oxydirt.

d. **Kohlenoxyd und Kupferchlorürlösung.**

Eine salzsaure Kupferchlorürlösung [1]) vermag viel Kohlenoxydgas zu absorbiren; beim Erhitzen der Flüssigkeit entweicht das Gas wieder.

Ein etwas weites Reagenzröhrchen oder Kölbchen wird etwa zum dritten Theil mit der Kupferchlorürlösung gefüllt. Durch eine bis in die Flüssigkeit herabreichende Röhre leitet man Kohlenoxydgas aus einem Gasometer ein und schüttelt dabei die Kupferlösung ein wenig.

Nach einigen Augenblicken zieht man die Gasleitungsröhre heraus, verschliesst das Gefäss mit der Hand oder einem Kork und schüttelt. Dann blase man mit einer Glasröhre das noch über der Flüssigkeit befindliche Gas heraus und setze einen mit gerader Gasleitungsröhre versehenen Stopfen auf.

Wird nun die Kupferlösung erhitzt, so entwickelt sich unter schwachem Schäumen das absorbirt gewesene Kohlenoxydgas und kann oben an der Mündung der Glasröhre entzündet werden.

---

[1]) Die Darstellung derselben siehe bei Kupferchlorür.

§. 4.

Gruben- oder Sumpfgas, Methan, CH_4.

1. Darstellung.

Etwa 30 g eines stark ausgetrockneten Gemenges von gleichen Theilen wasserfreiem essigsaurem Natrium und Bariumhydroxyd[1]) werden in einer Retorte oder besser in einer mit luftdicht aufgeschraubter Gasleitungsröhre versehenen, kupfernen oder eisernen Flasche erhitzt (s. bei Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat).

Das entweichende Gas kann direct entzündet werden, seine Flamme zeigt aber dann sets gelbe Färbung[2]) in Folge mitgerissener Natron- und Kalktheilchen. Besser ist es, das Grubengas über Wasser in Cylindern aufzufangen oder es wenigstens einen mit nassem Bimsstein gefüllten Glasthurm passiren zu lassen.

Das Gas darf erst dann angezündet werden, wenn der Apparat luftfrei ist.

Es erscheint zweckmässig, bei Verwendung einer Glasretorte eine zweite gefüllt und hergerichtet zur Reserve bereit zu halten.

2. Eigenschaften des Grubengases.

a. Geringes specifisches Gewicht (0·5589).

α. Kohlensäurefreies und durch Chlorcalcium getrocknetes Grubengas wird in einen Collodiumballon geleitet (s. bei Wasserstoff, S. 71, §. 2, 4). Der Ballon steigt rasch durch die Luft in die Höhe.

β. Gasindicator auf Diffusion beruhend (S. 77 u. f.) kann mit Grubengas, resp. Leuchtgas in Thätigkeit gesetzt werden.

b. Brennbarkeit.

α. Das aus einer Röhre ausströmende oder in Cylindern enthaltene Gas kann entzündet werden. In die Cylinder giesse man Wasser, um eine grosse Flamme zu erhalten.

β. Explosibles Gemenge aus Grubengas und Sauerstoff oder Luft. 1 Vol. Grubengas bedarf 2 Vol. Sauerstoff oder 10 Vol. Luft zu seiner vollständigen Verbrennung.

---

[1]) Das Trocknen geschehe in einer Porcellanschale über der Gasflamme unter stetem Umrühren, bis das Wasser entwichen und die vorher geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Bleibt das Gemenge sehr wasserhaltig, so schäumt es unfehlbar in der Retorte über. — [2]) Dies ist um so unangenehmer, als speciell auf die geringe Leuchtkraft der Grubengasflamme im Gegensatz zu der des Aethylengases aufmerksam gemacht werden muss.

Um ein solches explosibles Gemisch herzustellen, kann wie bei Knallgas angegeben verfahren werden.

aa. Am einfachsten füllt man ein starkes Pulvergläschen über Wasser zu $^1/_3$ mit Grubengas und den Rest mit Sauerstoff, wickelt das Gefäss bis zur Mündung fest in ein Tuch und bewirkt die Verpuffung durch einen brennenden Spahn.

bb. Soll Grubengas mit Luft explodirt werden, so benutzt man am bequemsten das Hofmann'sche Vorlesungseudiometer (Fig. 81, S. 121), lässt zunächst 10 Vol. Luft eintreten, dann 1 Vol. Grubengas, und bewirkt die Verpuffung unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

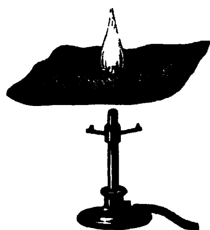
cc. Davy'sche Grubenlampe. Um die Wirkung der Davy'schen Grubenlampe zu erklären, drücke man eine leuchtende Gasflamme, wie solche aus der Bunsen'schen Lampe erhalten wird, wenn die Luftöffnungen geschlossen sind, durch ein engmaschiges Drahtnetz nieder und zeige, dass das Gas nun unverbrannt durchgeht, indem man dasselbe über dem Drahtnetz mit einem Fidibus entzündet.

Wird das Drahtnetz über den Brenner gehalten und dann erst das Gas über dem Netze entzündet, so pflanzt sich die Flamme nicht nach unten hin fort, Fig. 250.

Wird eine heisse, blau brennende Gasflamme so lange durch ein mit der Zange gehaltenes Drahtnetz niedergedrückt, bis dieses glühend geworden ist, so schlägt die Flamme nach oben durch.

Man schraube nun den Drahtnetzcylinder von der Grubenlampe ab, und entzünde die mit Oel gespeiste Lampe. An dieser Flamme entzündet sich ein Gasstrom, welcher aus einem Bunsen'schen Brenner austritt, sofort. Schraubt man jedoch den Cylinder aus Drahtgewebe über die Grubenlampe, so brennt Leuchtgas, welches man gegen die Lampe strömen lässt, nur im Innern des Drahtcylinders; die Flamme pflanzt sich aber nicht nach aussen fort, und es ist unmöglich, den Gasstrom ausserhalb der Grubenlampe zum Brennen zu bringen.

Fig. 250.



Dabei ist vorausgesetzt, dass das Gewebe nicht glühend wird. In der Regel ist Dasselbe nicht einfach, sondern mehrfach über einander gelegt und dann ist ein Glühendwerden nicht zu befürchten.

In einem Glascylinder von etwa 15 cm Weite und 40 cm Höhe (oder einer grossen mit der Oeffnung nach oben befestigten Glasglocke) erzeugt man ein brennbares Gasgemenge durch Eingiessen von etwas Aether und Umschütteln des mit einer Glasplatte bedeckten Gefässes.

Um das Vorhandensein eines brennbaren Gemisches aus Luft und Aetherdampf zu constatiren, nähere man der Cylinderöffnung einen brennenden Fidibus; sofort entsteht eine grosse Flamme, welche durch

Auflegen der nicht luftdicht schliessenden [1]) Glasplatte alsbald wieder zu ersticken ist.

Hierauf wird die an einem langen Drahthaken befestigte und entzündete Grubenlampe in den Cylinder langsam eingesenkt. Es zeigt sich ein plötzliches Aufflammen im Innern des Drahtgewebes, die Lampe erlöscht, der Aetherdampf aussen entzündet sich aber nicht.

Nachdem die Lampe wieder entfernt ist, beweist man, dass noch brennbares Dampfgemisch genug vorhanden war, durch nochmaliges Entzünden desselben durch einen brennenden Fidibus.

c. Grubengas und Chlor.

1 Vol. Grubengas mit 2 Vol. Chlorgas gemischt zeigen im zerstreuten Tageslicht keine Wirkung [2]); mit einer Flamme entzündet, verpufft das Gasgemenge schwach unter Bildung von Chlorwasserstoff und starker Russabscheidung.

Die Ausführung des Versuchs s. S. 185, 3, c.

§. 5.

Aethylengas, C_2H_4.

1. Darstellung aus Alkohol mit Schwefelsäure.

a. In einem 1 l fassenden Gasentwicklungskolben (Fig. 142, S. 202) werden 30 g Weingeist (von 80 %) vorsichtig mit 240 g (etwa 130 cbcm) concentrirter Schwefelsäure allmälig und unter Umschwenken vermischt, sodass die Erhitzung nicht zu stark wird. Bei Bereitung grösserer Mengen des Gemisches kühlt man das Mischgefäss durch Einstellen in kaltes Wasser ab.

In den Entwicklungskolben wird nun soviel reiner Quarzsand [3]) (etwa 100 g) gebracht, dass der Gefässinhalt ziemlich dickflüssig erscheint. So vorgerichtet ist der Kolben mit einem Stopfen zu verschliessen, dessen Bohrungen ausser der Gasleitungsröhre entweder eine gebogene, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Sicherheitsröhre oder eine gerade, unten in ein Präparatengläschen gestellte Trichterröhre trägt. Das Röhrchen ist im letzteren Falle nachträglich mit concentrirter Schwefelsäure zu füllen.

---

[1]) Im hiesigen Laboratorium ereignete sich der Fall, dass, nachdem der Cylinder durch etwas längeres Brennen des Aethergemisches warm geworden war und eine dünne, eben geschliffene Glasplatte aufgelegt wurde, in Folge der Condensation des Aetherdampfes im Cylinder ein leerer Raum entstand und die Glasscheibe durch den äusseren Luftdruck mit grosser Gewalt in den Cylinder hineingeschmettert wurde. — [2]) Vor einem directen Sonnenstrahl ist das Gasgemisch sehr zu bewahren. — [3]) Der Zusatz des Sandes ist durchaus nöthig, da die Flüssigkeit sonst fortwährend überschäumt.

Das Erhitzen des Kolbens geschieht unter öfterem Umschwenken seines Inhalts am sichersten auf einem im Voraus bereits stark angeheizten Sandbad, anderenfalls über dem Drahtnetz; dann muss aber langsam und vorsichtig angewärmt werden.

Das entweichende Aethylengas ist durch Aetherdampf, Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid verunreinigt. Durch Waschen mit Natronlauge wird es reiner erhalten.

Aethylengas ist wegen seiner Löslichkeit in kaltem Wasser über warmem Wasser aufzufangen.

b. Statt ein Gemisch aus Alkohol und Schwefelsäure zu erhitzen, kann man auch den Dampf des Alkohols in siedende, verdünnte Schwefelsäure treten lassen, und umgeht dabei die Unannehmlichkeit, einen ziemlich dicken Brei in Glasgefässen erhitzen zu müssen.

Der zu benutzende Apparat, Fig. 251, besteht aus dem kleinen, mit Sicherheits- und Dampfleitungsröhre versehenen Kölbchen *a*, welches starken Alkohol enthält, dem grösseren (1 l fassenden) Kolben *b*, welcher

Fig. 251.



mit einem Gemisch aus 3 Thln. Wasser und 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure beschickt ist und der zweihalsigen, etwas Wasser enthaltenden Waschflasche *c*. In dem Stopfen des Kolbens *b* ist ausser den beiden Röhren noch ein Thermometer luftdicht einzufügen, dessen Kugel in die Flüssigkeit eingetaucht sein muss.

Zunächst wird die Schwefelsäure in *b* zum Sieden erhitzt, wobei die Temperatur derselben 160 bis 165° zu betragen hat, jedenfalls aber 170° nicht überschreiten darf. Dann bringt man den Alkohol in *a* zum Kochen und fängt das aus *c* austretende Gas über warmem Wasser auf oder entzündet es, nachdem die Luft aus dem Apparat vollständig

ausgetrieben ist, direct an der Ausströmungsröhre, auf welche mit Kautschukschlauch eine Messingspitze (weite Löthrohrspitze z. B.) oder ein Schnittbrenner für Leuchtgas befestigt wurde.

Allzustarkes Kochen des Alkohols ist zu vermeiden, weil sonst die Reaction zu stürmisch wird. Wenn sich eine genügende Alkoholmenge in der Säure angesammelt hat, kann das Erhitzen des Kölbchens *a* unterbrochen werden, und der Gasstrom dauert doch noch längere Zeit mit ziemlicher Stärke fort.

2. Eigenschaften des Aethylens.

a. Brennbarkeit.

Das aus einer engen Röhre oder besser aus einem Schnittbrenner ausströmende Gas brennt mit sehr hellleuchtender Flamme.

Um das in Cylindern aufgesammelte und entzündete Aethylengas rasch herauszutreiben, giesst man Wasser aus einer Giesskanne in die Cylinder.

Auch dadurch lässt sich eine schöne Flamme erzielen, dass man das Gas in einer tiefen Wanne in einer Glasglocke auffängt, deren Tubulus mittelst Kork eine mit Hahn versehene Röhre trägt. Man entzündet das durch den geöffneten Hahn ausströmende Gas und drückt die Glocke in die Wanne hinab.

b. Zerlegung durch Glühhitze.

Zu diesem Versuch muss das Gas vollständig getrocknet sein, was durch Chlorcalcium, nicht aber durch Schwefelsäure, geschehen kann, da Letztere das Aethylengas mit Leichtigkeit absorbirt.

Das Gas wird in ziemlich langsamem Strom durch eine Kugelröhre aus schwerschmelzbarem Glase geleitet, welche mit Hülfe einer Gebläseflamme zur Hellrothgluth erhitzt wird. Selbstverständlich muss die Luft zuvor aus dem Apparat ausgetrieben sein. Schon nach wenigen Secunden hat sich die Glaskugel innen mit einer dünnen spiegelnden Schicht von schwarzer Gaskohle überzogen. Da das Glas etwas erweicht, so müssen beide Arme der Kugelröhre unterstützt werden.

§. 6.

Leuchtgas.

1. Darstellung.

a. Will man nur zeigen, dass beim Erhitzen von Steinkohlen oder Holz brennbares Gas entweicht, so erhitzt man trockne, grob zerstossene Steinkohlen oder Holzstückchen (Lampenhölzer z. B.) in einem Reagenz-

rohr, dessen Oeffnung mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen ist, welcher eine knieförmig gebogene Glasröhre trägt.

Das Reagenzrohr wird vorsichtig über der Gaslampe angewärmt und in horizontaler oder etwas nach vorn geneigter Lage ziemlich stark erhitzt.

Es entwickeln sich Wasser- und Theerdämpfe, welche zum Theil am kälteren Röhrenende verdichtet werden und bei verticaler Stellung des glühend heissen Reagenzrohrs leicht herabfliessen und dadurch das Gefäss zertrümmern würden.

Sobald dichter Dampf aus der aufwärts führenden Glasröhre austritt, entzündet man denselben durch eine zweite Flamme. Da das condensirte Wasser öfter die Glasröhre verschliesst und so den Gasstrom momentan unterbricht, so erlöscht das kleine, aber leuchtende Flämmchen leicht und muss öfters von Neuem entzündet werden.

b. Um durch das Experiment zugleich ein Bild der fabrikmässigen Gewinnung des Leuchtgases zu geben, sodass es dem Studirenden beim Besuche einer Gasanstalt leicht ist, sich über den Gang der Fabrikation zu orientiren, habe ich folgenden, sicher arbeitenden Apparat zusammengestellt, Fig. 252.

Die Gasretorte wird durch eine etwa 40 cm lange Verbrennungsröhre [1]) von gewöhnlichem Kaliber repräsentirt. Die Röhre ist an ihrem hinteren Ende zugeschmolzen und mit grob zerstossenen, trocknen Steinkohlen gefüllt. Durch gelindes Aufklopfen der Röhre ihrer Länge nach auf dem Tisch erzeugt man einen Kanal über den Kohlenstückchen.

Die Röhre wird, so weit sie gefüllt ist, im Lampenofen mit aufgelegten Thonplatten ziemlich stark erhitzt, nachdem das Anwärmen durch kleine Flammen mit der nöthigen Vorsicht geschehen war.

Das vordere, etwa 6 cm aus dem Ofen herausstehende Ende der Röhre ist durch einen Korkstopfen verschlossen, dessen nicht allzuenge Glasröhre die dampfförmigen Zersetzungsproducte der Kohlen in den Röhrencondensator leitet.

Derselbe ist aus drei, durch kurze Kautschukschlauchstücke verbundenen U-Röhren zusammengesetzt, von welchen die beiden unteren in einem mit kaltem Wasser gefüllten Glasgefäss stehen [2]). In diesem Röhrensystem scheidet sich Theer und Gaswasser ab, welches wegen seines bedeutenden Gehalts an Ammoniumcarbonat auf rothes Lackmuspapier sehr stark alkalisch reagirt, wie eine nach Beendigung der Operation auszuführende Prüfung beweist.

Aus dem Röhren-Condensator gelangt das Gas in den Coaksthurm.

---

[1]) Statt der Glasröhre kann auch eine dünnwandige Porcellanröhre benutzt werden, welche jedoch ohne Rinne, also durch die directen Flammen zu erhitzen ist. Das aus dem Ofen hervorstehende hintere Ende der Röhre wird durch einen Stopfen verschlossen. — [2]) Statt dreier Röhren kann auch ein System von fünf Röhren, von welchen drei unten und zwei oben zu stehen kommen, in Anwendung gebracht werden.

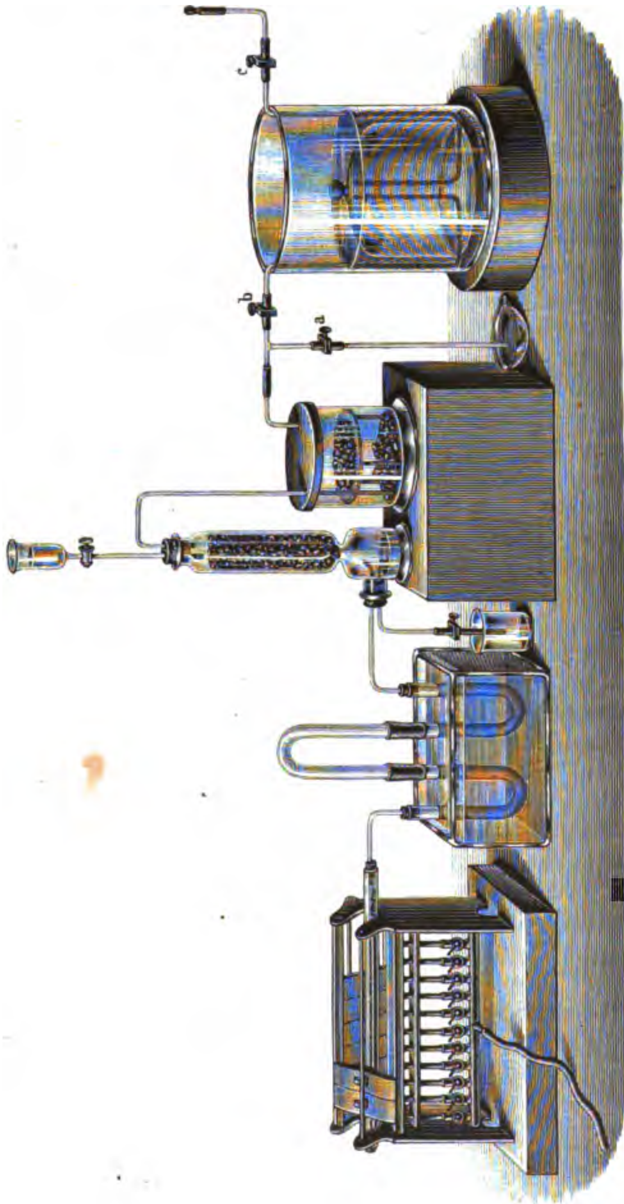


Fig. 252.

Derselbe ist ein gewöhnlicher Trockenthurm, welcher mit angefeuchteten Coaksstückchen gefüllt ist. Seine obere Oeffnung wird durch einen Kautschukstopfen verschlossen, dessen eine Bohrung das Gas austreten lässt, während die andere einen mit Wasser gefüllten Hahntrichter trägt [1]). Von Zeit zu Zeit öffnet man den Hahn etwas, damit frisches Wasser auf die Coaksstücke fliesst.

Das mit Theerbestandtheilen beladene Wasser sammelt sich im unteren Reservoir des Coaksthurms und würde von hier aus durch die untere Seitenröhre abfliessen, sobald es deren Höhe erreicht hat.

Das den Coaksthurm verlassende Gas tritt in einen weiteren Reinigungsapparat, welcher aus einem Exsiccator ähnlichen Gefäss construirt werden kann, indem man einen kleinen Drahtdreifuss in dasselbe stellt und eine kreisförmige Scheibe aus Drahtnetz darauf legt. Dieselbe besitzt an einer Stelle eine Oeffnung, durch welche die Gaszuleitungsröhre bis auf den Boden des Gefässes herabreicht. Das Drahtgewebe, wie der Boden des Reinigers, ist mit schwach angefeuchtetem Kalkhydrat oder mit Laming'scher Masse bedeckt. Letztere erhält man durch Vermischen von Kalkhydrat mit Sägespähnen in einem Mörser und Befeuchten der Masse mit Eisenvitriollösung. So vorbereitet muss diese Masse einige Stunden an der Luft gestanden haben, damit sie Calciumsulfat, Eisenhydroxyd und überschüssiges Calciumhydroxyd, aufgelockert durch Sägespähne, enthält.

Der Reinigungsapparat ist durch einen gut passenden Deckel verschlossen, durch welchen die beiden Gasleitungsröhren führen. Der Deckel kann von Holz sein, es ist aber jedenfalls erforderlich, dass er ziemlich fest sitzt und dass alle Fugen und undichte Stellen mit Glaserkitt oder Wachs luftdicht geschlossen sind. Besser ist ein gut eingeschliffener und mit Talg bestrichener Glasdeckel, wie solche bei Exsiccatoren üblich sind. An zwei Stellen lässt man den Deckel durchbohren und die Gasleitungsröhren (etwa mit Siegellack) einkitten.

Da die verschiedenen Condensations- und Reinigungsapparate Luft enthalten, so muss diese begreiflicherweise erst durch das Leuchtgas ausgetrieben sein, ehe man dasselbe in dem Gasometer aufsammelt. Darum wird eine T-Röhre eingeschaltet, deren abwärts führender Schenkel sowohl, wie der dem Gasometer zugerichtete, Kautschukschlauchstücke trägt, über welche Schraubquetschhähne geschoben sind.

Anfangs ist *b* geschlossen und *a* geöffnet. Der hier befindliche Schlauch trägt eine in Wasser tauchende Glasröhre, aus welcher das Gas in Blasen entweicht.

Ist dies einige Zeit hindurch geschehen, so dass man anzunehmen berechtigt ist, die Luft sei grösstentheils aus dem Apparat ausgetrieben,

[1]) Die schon vor Beginn der Operation mit Wasser zu füllende Trichterröhre (das Wasser bleibt nach dem Schliessen des Hahns in der Röhre schweben) muss grösser sein als die Wasserhöhe im Gasometer.

so versucht man die einzelnen Gasblasen zu entzünden; brennt das Gas, so öffnet man zuerst den Hahn *b* und schliesst dann *a*. Hierdurch ist das Gas genöthigt in den Gasometer einzutreten.

Die Construction desselben ist der in Gasfabriken gebräuchlichen nachgebildet. Eine etwas hohe, oben mit Knopf versehene Glasglocke, welche 4 bis 5 l fasst, ist in ein mit Wasser gefülltes, passendes und etwas hohes Glasgefäss vollständig eingetaucht. Die beiden mehrfach gebogenen, gläsernen Gasleitungsröhren reichen innen genau so weit in die Höhe, dass ihr oberes Ende die Wölbung der Glocke berührt, sobald diese bis zum Boden des Gefässes herabgedrückt ist.

Der Wasserstand im Gefäss hat so hoch zu sein, dass die beiden Röhren gerade noch über den Wasserspiegel hervorragen, wenn die Glocke untergetaucht ist. Um dies zu erreichen, stülpt man zuerst die Glocke über die Röhren und giesst dann, zuletzt vorsichtig, das nöthige Wasser in das Gefäss, wobei die Quetschhähne *a* und *b* geöffnet sein müssen, wogegen der Hahn *c* besser geschlossen wird [1]. In der Kuppe der Glocke bleibt schliesslich noch ein wenig Luft zurück, welche jedoch ganz unschädlich ist.

Hierauf wird *b* geschlossen und erst dann geöffnet, wenn der bei *a* austretende Gasstrom brennbar ist, wie dies oben erwähnt wurde.

Die Gasleitungsröhren bleiben ziemlich gut von selbst stehen, man kann sie aber auch durch Korkstücke, welche mit den nöthigen Ausschnitten versehen sind und auf den Rand des Gefässes gesetzt werden oder auf eine sonstige Art befestigen, oder durch passende Stative halten lassen.

Die das Gas der Consumtion zuführende Röhre trägt oben gleichfalls ein durch Schraubquetschhahn verschliessbares Schlauchstück, in welches eine knieförmig nach oben gebogene Glasröhre geschoben ist. Auf Letztere wird mit Hülfe eines Schlauchstücks ein gewöhnlicher Gasbrenner, Schnittbrenner z. B., befestigt.

Ist das äussere Gefäss des Gasometers etwas hoch und nicht zu weit, so ist eine besondere Führung der Glocke ganz unnöthig. Um den Druck im Apparat nicht zu stark werden zu lassen — die Verbrennungsröhre könnte sonst aufgeblasen werden — hebe man die Glocke während der etwa $^1/_2$ Minute dauernden Füllung am Knopf vorsichtig in die Höhe.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass man auch eine besondere Führung für die Glocke herstellen kann, indem man den Gasometer auf

---

[1]) Hierdurch wird vermieden, dass Wasser in die Gasableitungsröhre gelangt, was nicht geschehen darf, weil es sonst sehr schwierig ist, das Gas durch die Röhre *c* zum Ausströmen zu bringen. Sollte dennoch durch Unvorsichtigkeit Wasser in die Röhre gekommen sein, so bläst man dieses späterhin mit dem Mund in den Gasometer zurück; die hierbei in die Glocke tretende geringe Menge Luft ist von keinem Nachtheil.

ein Brett stellt, auf welchem 3 oder 4 vertikale Holzstäbe so befestigt sind, dass sich die Glocke, sobald sie über das äussere Gefäss herausragt, an diese Stäbe anlehnen kann. Man wird alsdann zwei der Stäbe oben durch einen horizontalen Querarm verbinden und unter dessen Mitte ebenso wie an sein eines Ende Drahtringe oder Röllchen befestigen lassen, welche zur Führung einer Schnur dienen. Diese wird einerseits an den Knopf der Glocke gebunden und trägt andererseits ein Metallstück, welches der Glocke ungefähr das Gleichgewicht hält.

Ist der Gasometer nahezu gefüllt, so öffnet man den Hahn *a* und hält sofort den Schlauch bei *b* zu, woselbst der Hahn dann vollständig zu schliessen ist.

Hierauf wird der Quetschhahn *c* geöffnet und das ausströmende Gas entzündet. Es brennt mit recht heller Flamme, besonders wenn der Gasdruck nicht zu gross ist (etwa 3 bis 4 cm Wasserhöhe); darum drücke man die Glocke, im Falle kein Gegengewicht sie hält, nicht herab, sondern halte ihr Heruntersinken in Folge des eigenen Gewichts etwas auf.

Das in dem Röhrencondensator und das im Coaksthurm angesammelte Gaswasser reagirt (letzteres ziemlich schwach) in Folge seines Gehalts an Ammoniumcarbonat auf rothes Lakmuspapier alkalisch.

2. Eigenschaften des Leuchtgases.

a. Geringes specifisches Gewicht.

α. Füllen eines Collodiumballons.

Ein zuvor gut zusammengedrückter und durch Aussaugen von Luft möglichst befreiter Collodiumballon, dessen Hals um eine Glasröhre gebunden ist, wird mit Leuchtgas gefüllt, indem man die Röhre durch einen Kautschukschlauch direct mit der Gasleitung verbindet, doch muss durch vorheriges Oeffnen des Gashahns die Luft aus dem Schlauch bereits ausgetrieben sein. Sobald der Ballon ziemlich straff gespannt ist, schliesst man den Gashahn, zieht die Glasröhre heraus und die Fadenschlinge um den Hals des Ballons vollends zu. Der Ballon steigt recht gut, kommt aber nach einigen Stunden wieder herab; besonders rasch sinkt er wieder, wenn der Hals nicht dicht geschlossen war.

β. Gasindicator auf Diffusion gegründet siehe Seite 77, c. u. f.

b. Leuchtgasexplosionen

treten ein, sobald in einem Raume Leuchtgas mit der geeigneten Luftmenge gemischt ist, und ein brennender Körper die Entzündung veranlasst.

Mit Hülfe der electrischen Pistole ist es schwierig ohne vorherige Abmessung der Gase aus Leuchtgas und Luft ein explosibles Gemenge zu erzielen, doch in folgender Weise gelang es mir leicht, gefahrlose Explosionen hervorzurufen.

Eine etwa 1 l fassende starkwandige, dreihalsige Flasche, Fig. 253, deren Hälse nicht zu eng sind, wird in der Art vorbereitet, wie es die Figur zeigt. Durch den ersten Kork führt man Leuchtgas aus der Gasleitung ein und entzündet das Gas nach einigen Augenblicken, sobald die Luft ausgetrieben ist, an der Mündung der verticalen 15 bis 20 cm langen und 1 cm weiten (nicht engeren) Glasröhre, während selbstverständlich der dritte Tubulus geschlossen bleibt.

Hierauf wird der Gashahn zugedreht und die dritte Tubulatur der Flasche geöffnet. Im ersten Augenblick vergrössert sich die Gasflamme oben an der Röhre, wird aber bald kleiner und in dem Maasse als der Inhalt der Flasche an Luft reicher wird, welche durch den offenen Tubulus eintritt, verliert die Gasflamme ihre Leuchtkraft, wird blau und senkt sich schliesslich langsam in der Röhre herab. Sobald die Flamme in das Innere der Flasche gelangt, findet mehr oder weniger heftige Explosion statt, welche jedoch ungefährlich verläuft, weil ja durch den offenen Flaschenhals und die Glasröhre den Gasen der Austritt gestattet ist. Aus diesen Oeffnungen schlagen während der von dumpfem Knall begleiteten Explosion grosse Flammen heraus.

Fig. 253.



Anhang.

Ueber die Natur der Flammen (s. Seite 99, §. 6).

Die Lichtentwicklung der Flammen [1].

§. 1.

Glühende Dämpfe.

1. Linienspectren.

Viele bei höherer Temperatur vergasbare Elemente oder Verbindungen liefern selbst bei den höchsten Hitzegraden vorzugsweise nur Licht von wenigen, bestimmten Strahlengattungen. So geben sämmtliche

---

[1]) In den meisten, selbst allerneuesten Lehrbüchern der Chemie wird bei dem Abschnitt über das Leuchten der Flammen ganz ausschliesslich oder doch in der Hauptsache noch die Davy'sche Theorie unverändert beibehalten und gelehrt, dass Flammen leuchtend sind, wenn ein fester Körper in denselben abgeschieden wird, nichtleuchtend, wenn nur gasförmige Stoffe vorhanden sind. Die Aufhebung der Leuchtkraft kohlenstoffhaltiger Flammen durch Beimischung von Luft sei bedingt durch den anwesenden Sauerstoff, welcher den Kohlenstoff im Moment seiner Abscheidung sofort oxydire u. s. w.

Allerdings besitzen wir bis jetzt noch keine umfassende Theorie der mannigfachen Erscheinungen, welche die Leuchtflammen bieten, aber es dürfte doch hohe Zeit sein, dass Angaben, welche dem Stande unserer heutigen Kenntnisse nicht mehr entsprechen, in den Lehrbüchern durch correctere ersetzt werden.

Während es mir unmöglich ist, an dieser Stelle Versuche zu beschreiben, welche in einer von verschiedenen Seiten als unzutreffend bewiesenen Weise erklärt zu werden pflegen, so würde ich es andererseits für unberechtigt halten, wollte ich meine, theilweise erst neuerdings veröffentlichten Ansichten als die allein maassgebenden für die Bearbeitung des nachfolgenden Kapitels gelten lassen. Doch kann ich nicht umhin, wenigstens insofern von der durch mich gegebenen Beweisführung Gebrauch zu machen, dass ich einige der wichtigsten, daselbst erwähnten Thatsachen, welche nicht bestritten, höchstens später ein-

Verbindungen des Natriums nur einen einzigen gelben Strahl [1]) (welcher bei sehr guten Spectroscopen als eine Doppellinie erscheint), Kaliumverbindungen einen rothen und einen violetten Strahl u. s. w.

Als Wärmequelle zur Erhitzung der am besten als leichtflüchtige Chlorverbindungen zu verwendenden Präparate dient eine nichtleuchtende Wasserstoff- oder die schwach blau gefärbte Leuchtgasflamme des Bunsen'schen Brenners. Ausserdem benutzt man häufig den electrischen Funken, indem man demselben Gelegenheit giebt, auf seinem Wege Theilchen der betreffenden Substanz zu erhitzen.

a. Flammenfärbung.

Eine Reihe Bunsen'scher Gaslampen (siehe unten Fig. 254), stelle man neben einander auf, und bringe in jede einen mit der betreffenden

Fig. 254.



Substanz beladenenen Platindraht. Diese Drähte sind einerseits zu einer Schlinge umgebogen und an ihrem anderen Ende in ein Glasröhrchen

---

mal vielleicht anders gedeutet werden können, unter Anderem in den unten beschriebenen Versuchen darlege.

Hierdurch ist es mir allein möglich, ein gewisses System in ein Kapitel zu bringen, welches seither trotz seiner Wichtigkeit in Lehrbüchern und Vorträgen darum etwas stiefmütterlich behandelt wurde, weil man statt einer durch Beweise getragenen, übersichtlichen Darstellung, nur unklare Vermuthungen und widersprechende Angaben hätte bieten können. Dass sich im Nachfolgenden, obwohl nur die Hauptpunkte erwähnt sind, immerhin noch einzelne Lücken finden, ist in der Beschränktheit unserer Kenntnisse begründet.

In der hier gegebenen Ausführlichkeit wird man den vorliegenden Gegenstand bei Vorträgen über Experimentalchemie des Zeitmangels wegen nicht behandeln können, wohl aber als passendes Thema für sogenannte „Ausgewählte Kapitel." Die neue Art der Darstellung nöthigte zu etwas eingehenderer Hinweisung auf die theoretischen Verhältnisse, als dies sonst im vorliegenden Buch geschehen ist.

[1]) In der Nähe der hellen Linie beobachtet man im Spectroscop auch noch ein lichtschwaches continuirliches Spectrum.

eingeschmolzen, welches horizontal auf ein passendes Stativ gesteckt wird.

Die Drahtschlingen befeuchtet man ein wenig und taucht die erste in Chlornatriumpulver, die zweite in natriumfreies Chlorkalium (oder in reinen Salpeter), die dritte in Chlorstrontium und die vierte in Chlorbaryumpulver, sodass an jeder Drahtschlinge ein wenig des Pulvers hängen bleibt.

Die Schlingen führt man dann etwas unter der Mitte der Flamme in deren äusseren Mantel ein, sodass die Flamme möglichst charakteristische Färbung annimmt.

Damit eine solche Schlinge mehr Substanz fassen kann, empfehle ich sie in der Weise herzustellen, dass man den Platindraht etwa dreimal um ein dünnes Stäbchen wickelt, sodass die Windungen ziemlich dicht an einander liegen; schliesslich biegt man das äusserste Ende des Drahts nach der Mitte des gebildeten Ringes, wodurch derselbe zu einem kleinen Drahtkörbchen wird, Fig. 255. Solche Drahtkörbchen sind auch besonders dann sehr bequem, wenn man gelöste Substanzen in der Flamme prüfen will, weil ein grosser Tropfen in dem Körbchen hängen bleibt und daher nach dem Verdunsten des Wassers die Flammenfärbung weit kräftiger und lang andauernder wird, als bei Anwendung einer einfachen Drahtschlinge.

Fig. 255.



Auch manche permanente Gase oder Dämpfe, die in Folge eines Verbrennungsprocesses zum Glühen erhitzt sind und somit eine Flamme bilden, entsenden Licht, dessen Spectrum aus hellen Linien besteht. So die röthliche Flamme des Cyangases, die Flamme des in Schwefelkohlenstoffdampf verbrennenden Stickoxyds (siehe S. 437, h.) u. a.

b. Funkenfärbung.

Kegelförmige Holzkohlensplitter von der Grösse einer Bleistiftspitze werden mit Salzsäure ausgekocht, gewaschen und dann paarweise mit Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung getränkt. Ein Paar so vorbereiteter Kohlenspitzen spiesst man auf Platindrähte, welche mit den Polen eines Inductionsapparats in Verbindung stehen. Der zwischen den Kohlenspitzen übergehende Funkenstrom besitzt dann eine gelbe, resp. violette Farbe [1]).

Beim Durchgang electrischer Entladung durch verdünnte Gase senden diese verschiedene Strahlengattungen aus. Die Drähte eines Inductionsapparats werden mit den eingeschmolzenen Platindrähten der sogenannten Geissler'schen Röhren verbunden. Es entsteht ein so intensiv gefärbter Lichtschein in der Röhre, dass derselbe zur Noth auch

---

[1]) Zur Beobachtung der gefärbten Inductionsfunken ist ein Stativ aus Hartgummi mit beweglichen Klammern sehr geeignet, welches von Desaga in Heidelberg gefertigt wird.

bei schwachem Tageslicht vom Auditorium wahrgenommen werden kann; indess ist der Effect im verdunkelten Zimmer ein ganz anderer.

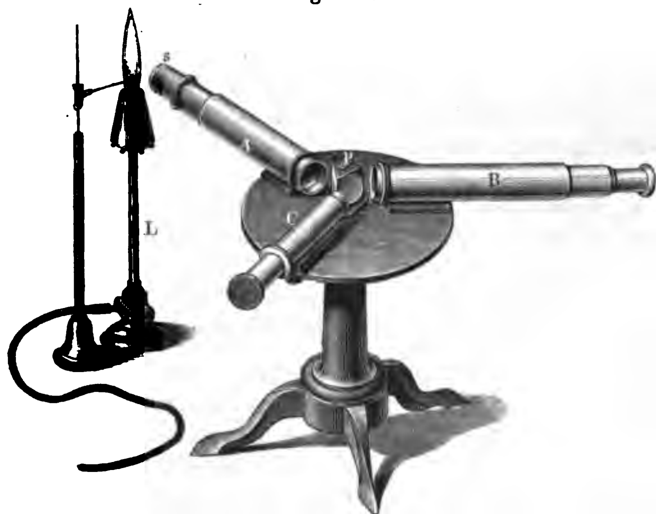
c. Subjective Darstellung der Spectrallinien.

Die wie angegeben erhaltenen Flammenfärbungen oder durch Electricitätsentladung glühenden Gase gestatten dem direct blickenden Auge nur den Totaleindruck der von der betreffenden Substanz bei hoher Temperatur ausgesandten Strahlen wahrzunehmen, nicht aber diese Strahlen einzeln zu beobachten.

Zu letzterem Zwecke dient das Spectroscop; der einfachere, von Bunsen und Kirchhoff angegebene Spectralapparat zur subjectiven Beobachtung, Fig. 256, ist jedoch nur bei geringer Zuhörerzahl benutzbar.

Die bei *s* durch einen feinen, regulirbaren Spalt eintretenden Lichtstrahlen gelangen durch das Rohr *A* zu dem Flintglasprisma *p*, in welchem sie gebrochen werden und durch das Fernrohr *B* das beobachtende

Fig. 256.



Auge treffen. Das äussere Ende der Röhre *C* trägt eine auf Glas photographirte Millimeterscala, welche durch eine Gas- oder Kerzenflamme von aussen erleuchtet wird. Die von der Scala ausgehenden Strahlen werden an der Prismenfläche total reflectirt und hierdurch im Fernrohr sichtbar.

Zur Herrichtung des Apparats (für genauere Beobachtungen) stellt man das Fernrohr zunächst auf Unendlich ein, indem man es vom Apparat abschraubt und soweit auszieht, dass ein sehr weit entfernter Gegenstand darin scharf begrenzt erscheint; dann wird das Fernrohr — ohne dessen Theile zu verrücken — wieder an seinen Platz gebracht. Nun schiebt man eine blaubrennende Bunsen'sche Gaslampe vor den Spalt und bringt in die Flamme einen mit Kochsalz beladenen Platindraht, welcher in ein

Glasröhrchen eingeschmolzen ist, das seinerseits von einem Stativ gehalten wird. Der durch die Kochsalzflamme erleuchtete Spalt erscheint im Fernrohr undeutlich, und es ist daher das Spaltrohr so heraus- oder hineinzuschieben, bis ein scharfes Bild des Spalts gesehen wird. Die Weite des Spalts lässt sich durch eine Schraube reguliren und ist so zu wählen, dass eine helle Lichtlinie, aber kein breites Band im Fernrohr erscheint. Bei sehr engem Spalt ist die Lichtstärke des Spectrums natürlich eine geringe; auch erscheinen dann die von Unebenheiten und Staubtheilchen an den Spalträndern herrührenden, horizontalen, dunklen Streifen sehr störend.

Es kommen im Handel auch Spectroscope vor, deren Scalenrohr ebenso wie das Fernrohr im Winkel drehbar ist, wodurch man in Stand gesetzt wird, jede Spectrallinie in die Mitte des Sehfelds und auf einen beliebigen Theilstrich einstellen zu können.

Zur Erzeugung der Metallspectren verwendet man am besten die leichtflüchtigen Chloride; auch die chlorsauren Salze sind ihrer stärkeren Lichtentwicklung wegen empfohlen worden; absolute Reinheit der Substanz ist jedoch hierbei schwer zu erzielen, aber natürlich das Haupterforderniss.

Es ist selbstverständlich, dass für jede Substanz ein besonderer Platindraht dienen muss, auf dessen Oese das Salz in den unteren Theil der Flamme gebracht wird.

Um die Funkenspectren zu beobachten, bringt man an Stelle der gefärbten Flamme den Funkenstrom vor das Spaltrohr, welcher zwischen den als Pole eines Inductionsapparats dienenden und mit den Salzlösungen getränkten Kohlesplittern übergeht (s. o.)

In analoger Weise bringt man die leuchtende Geissler'sche Röhre vor das Spaltrohr, um das Spectrum des betreffenden Gases wahrzunehmen.

d. Objective Darstellung der Spectrallinien.

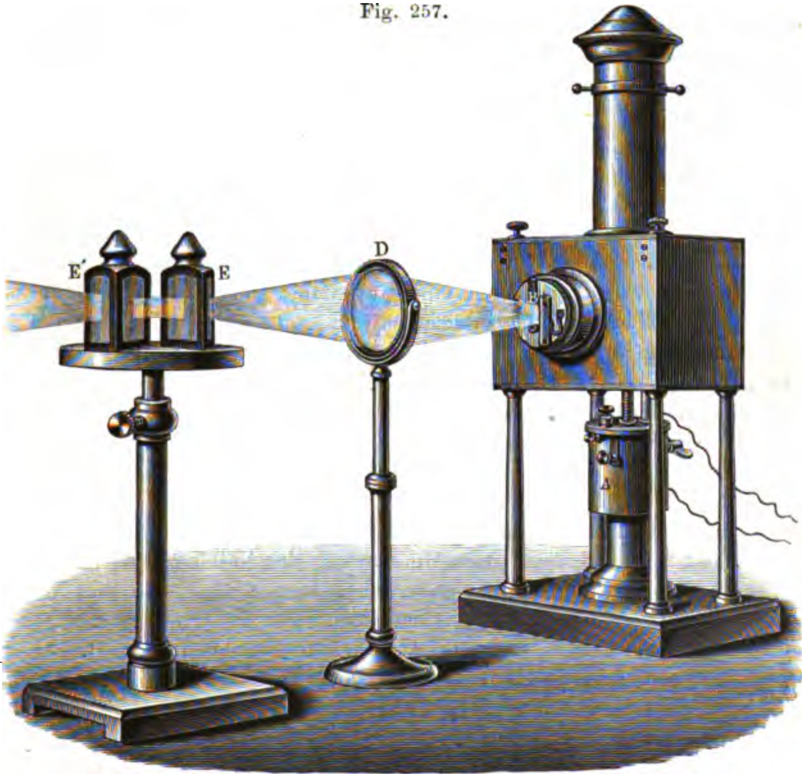
Für ein grösseres Auditorium müssen die Spectrallinien objectiv dargestellt werden und dies ist mit genügender Helligkeit nur bei Anwendung electrischen Lichts möglich, wobei dennoch das störende Tageslicht soviel als möglich durch Fensterläden oder sehr dichte Vorhänge abzuhalten ist.

Zur Erzeugung des electrischen Stromes bedarf man wenigstens 40 Bunsen'sche Zink-Kohle-Elemente; bei häufigerem Gebrauch des electrischen Stromes sind übrigens Grove'sche Zink-Platin-Elemente trotz des viel höheren Anschaffungspreises vorzuziehen, einmal wegen der bei Weitem bequemeren Zusammenstellungs- und Reinigungsweise, dann wegen der bedeutenderen Stromstärke und des geringeren Salpetersäureverlustes. Die Schwefelsäure wird auch hier mit dem fünf- bis zehnfachen Gewichte an Wasser verdünnt. Ganz besondere Vorzüge bietet der Besitz einer magnetelectrischen Maschine nach Gramme oder Siemens nebst der dazu nöthigen Triebkraft (Dampf- oder Gaskraftmaschine).

Die Aufstellung der Dubosq'schen Lampe sammt zugehörenden

Vorrichtungen zeigt Fig. 257. Die beiden aus Gaskohle gefertigten Electroden werden durch eine Regulirvorrichtung, aus Uhrwerk und Electromagnet bestehend, möglichst in gleicher Entfernung von einander gehalten und zu diesem Zweck muss sich die eine Kohlenspitze in dem Maasse als sie abbrennt, der anderen entgegengeschieben. Hinter den Kohlenspitzen befindet sich ein Reflector, welcher das Licht durch den senkrechten, verstellbar feinen Spalt *B* des Ansatzrohres entsendet. Damit

Fig. 257.



die hier austretenden Lichtstrahlen parallel sind, enthält das Ansatzrohr ein System von Linsengläsern, in dessen Brennpunkt sich der electrische Lichtbogen befindet. In passender Distanz wird nun eine Linse so aufgestellt, dass auf dem weit entfernten und mit weissem Papier bespannten Schirm ein scharfes, vergrössertes Bild des Spaltes entsteht.

Dann werden in den Weg der Lichtstrahlen, etwa 0·5 m von der Linse entfernt, zwei mit Schwefelkohlenstoff gefüllte Hohlprismen in der richtigen Weise so placirt, dass das Strahlenbündel zweimal gebrochen wird. Das Spectrum fällt jetzt natürlich nicht mehr auf den Schirm, man dreht daher den ganzen Tisch, auf welchem sich die Lampe sammt

Linse und Prismen befindet, bis das Spectrum vollständig auf dem Schirm projicirt ist.

Das so dargestellte Farbenband ist continuirlich, doch zeigen sich meist schwache helle Linien darin, welche von Verunreinigungen der Kohlenspitzen herrühren.

Um die Spectren der Metalle zu erzeugen, öffnet man den Strom und bringt an den unteren positiven Pol der Lampe eine am oberen Ende etwas ausgehöhlte Kohlenstange (aus Gaskohle), in deren Vertiefung etwas Kochsalz gebracht ist. Wird nunmehr der Strom geschlossen, so erhitzt sich der entstehende Kochsalzdampf zum stärksten Leuchten, und es erscheint in Folge dessen im gelben Theil des Spectrums eine glänzende, gelbe Linie.

Um andere Metallspectren hervorzurufen, setzt man an die Stelle des unteren Kohlenpols Kohlenstäbe, deren Aushöhlungen die betreffenden Substanzen enthalten; doch bleibt die Natriumlinie immer sichtbar. Lithiumsalz giebt bei der enormen Hitze des electrischen Lichtbogens ausser der bekannten rothen Linie auch eine blaue, welche beim Erhitzen jener Substanz durch eine Gasflamme nicht zu beobachten ist. Die gelbe Lithiumlinie ist zu lichtschwach, um sichtbar zu sein.

Die Spectren des Kupfers, des Silbers und des Zinks erscheinen in grosser Pracht, wenn man kleine Körnchen oder Plättchen dieser Metalle geradezu in dem ausgehöhlten Kohlenpol der Hitze des electrischen Lichtbogens aussetzt.

e. Umwandlung der hellen Spectrallinien in dunkle.

Zur Erklärung der schwarzen Linien im Sonnenspectrum wird man veranlasst sein, die sogenannte Umkehrung des Natriumlichts zu zeigen.

α. Mit Anwendung der electrischen Lampe lässt sich dies in der Weise ausführen, dass man statt des Kochsalzes ein erbsengrosses Stückchen wohl abgetrockneten Natriummetalls auf den unteren Kohlenpol legt. Es bildet sich eine Hülle von glühendem Natriumdampf, welcher das von innen entsendete gelbe Licht absorbirt.

Man beobachtet daher im ersten Moment eine gelbe Linie im continuirlichen Spectrum auf dem Schirm, welche indess bald in eine dunkle übergeht, d. h. in eine Linie relativ dunkel zum hellen continuirlichen Spectrum, welches von den weissglühenden Kohlenspitzen ausgesandt wird.

Ist das Natrium zum grossen Theil verdampft, so verschwindet allmälig die schwarze Linie und an ihrer Stelle erscheint wiederum eine helle.

β. Ein sehr sinnreicher Apparat zur Umkehrung des Natriumlichts ist von Bunsen construirt worden.

Die beiden Flaschen *a* und *b*, Fig. 258, enthalten Kochsalzlösung und granulirtes Zink. Durch die Kautschukschläuche wird Leuchtgas eingeleitet, welches aus der Flasche *a* durch die Röhre *e* in einen fächerförmigen Brenner ausströmt und oben entzündet, eine grosse und heisse blaue Flamme bildet. Das aus der Flasche *b* austretende Gas passirt die

bei *c* unterbrochene Röhrenleitung und mischt sich hierbei mit Luft; es verbrennt innerhalb des Hutes *d* theilweise, doch so unvollständig, dass aus der Oeffnung oben noch ein kleines Flämmchen austritt, welches in Folge der starken Abkühlung durch übermässige Luftbeimischung und durch die Berührung mit der metallenen Kappe eine möglichst niedrige Temperatur besitzt.

Giesst man nun durch die beiden Trichterröhren etwas concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure in die Flaschen, so entwickelt sich

Fig. 258.



Wasserstoffgas, dessen aufsteigende Gasblasen das durchströmende Leuchtgas mit Tröpfchen der Kochsalzlösung imprägniren.

Beide Flammen leuchten daher mit der gelben Farbe des Natriumlichts.

Wird hierauf die breite sehr heisse Flamme dicht hinter die viel kühlere schmale Flamme gestellt, so erscheint letztere fast schwarz, ähnlich wie dichter, dunkler Rauch. Die Intensität der Erscheinung ist bedingt durch möglichst grosse Temperaturdifferenz beider Flammen.

Bunsen hat den beschriebenen Apparat noch etwas vereinfacht. Fig. 259 stellt die Disposition dar.

Die mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen verschlossene Flasche ist mit verdünnter **Salzsäure**, etwas **Kochsalz** und **Zinkstückchen** bis zur Hälfte etwa gefüllt. Die eine Bohrung des Stopfens trägt eine Glasröhre mit weiter Oeffnung *a*, über welcher sich eine Röhre *b* befindet, die sich nach oben fächerartig erweitert (wie bei der vorigen Figur) und halbkreisförmig gebogen ist. In der zweiten Durchbohrung des Stopfens steckt eine mit enger Oeffnung versehene Glasröhre *c*, über der die Metallröhre *d* befestigt ist. Dieselbe endigt ein wenig unter dem Schornstein *e*, auf dessen obere Oeffnung ein Metallstück gesetzt werden kann, welches Löcher von verschiedenem Durchmesser besitzt.

Fig. 259.



Lässt man durch die dritte, den Stopfen durchbohrende Röhre *f* Leuchtgas eintreten und entzündet dasselbe, nachdem die Luft aus der Flasche ausgetrieben ist, oben über dem Fächer und dem Schornstein, so brennt aus ersterem eine sehr heisse, gelbe Flamme, aus letzterem ein ebenfalls gelbes, aber durch Luftüberschuss abgekühltes, spitzes Flämmchen. Um die Temperatur dieser kleinen vorderen Flamme noch mehr zu erniedrigen, setzt man den Metalldeckel auf den Schornstein und wählt durch Probiren die geeignetste Oeffnung aus. Es erscheint dann die kleine Flamme schwarz auf dem gelben Hintergrunde, welcher durch die breite, heissere Flamme gebildet wird.

Um zu zeigen, dass auch die dunkle Flamme für sich gelbes Licht ausstrahlt, stellt man den Apparat so den Zuhörern gegenüber, wie es die Figur zeigt.

2. Continuirliche Spectren glühender Gase.

Die Flammen vieler Gasarten und Dämpfe senden Licht aus, dessen Spectrum ein mehr oder weniger ausgebreitetes, **continuirliches** ist. Die Intensität der Lichtemission ist häufig nur sehr gering, so bei der Flamme des in Sauerstoff oder Chlor verbrennenden Wasserstoffgases, der Flamme des Kohlenoxyds und des Schwefelwasserstoffs oder Schwefelkohlenstoffs in der Luft etc. Die Wasserstoff- und die Kohlenoxydflamme erhalten nach **Frankland** unter einem 10 bis 20 Atmosphären betragenden Drucke bedeutende Lichtintensität.

Viele nur aus Gasen oder Dämpfen bestehende Flammen, deren Spectrum ein continuirliches ist, besitzen jedoch auch unter gewöhnlichem Luftdruck grosse Lichtintensität, so die Flamme des im Schwefel- oder Schwefelkohlenstoffdampf verbrennenden Sauerstoffs (siehe S. 249, §. 3, 1, b und S. 437, f. g. h.) des in Sauerstoff brennenden Arsens, Phosphors [1]) u. s. f.

§. 2.

Glühende nichtflüchtige Stoffe

(feste oder flüssige) liefern continuirliche Spectren (Ausnahme macht nur die Erbinerde und das Didymoxydul, welche [vielleicht in Folge geringer Flüchtigkeit?] Linienspectren zeigen). Bei Zunahme der Temperatur wird erst vorzugsweise rothes Licht emittirt, dann vergrössert sich das Spectrum continuirlich nach dem Violett hin, wobei Rothgluth, Gelbgluth, Weissgluth und bei den allerhöchsten Hitzegraden schliesslich Blaugluth erzeugt wird.

Um den Uebergang des rothen Lichtes in weisses zu zeigen, erhitze man einen mit der Pincette gehaltenen etwas dicken und einen sehr feinen Platindraht in einer kräftigen Bunsen'schen Flamme. Der dickere Draht wird nur bis zur hellen Rothgluth gelangen, während der feinere fast weissglühend wird. Ist die Hitze nicht hoch genug, so wird nur Gelbgluth erreicht. Ein Sauerstoffgas-Leuchtgas-Gebläse erhitzt mässig dicke Platindrähte zum Weissglühen.

§. 3.

Steigerung der Lichtintensität schwach leuchtender Flammen.

1. Durch Erhöhung der Flammentemperatur.

Die Flammentemperatur erhöht sich ganz ausserordentlich, wenn die Verbrennung nicht in der atmosphärischen Luft, sondern im reinen Sauerstoff stattfindet, weil dann kein wärmebindender, inerter Stickstoff zugegen ist. Wird daher Wasserstoff, welcher nach Art des Seite 421 beschriebenen Versuchs mit Kochsalz beladen ist, ferner Cyangas, Schwefel, Phosphor, Phosphorwasserstoff etc. in reinem Sauerstoff verbrannt, so erlangen die Flammen einen prächtigen Glanz.

[1]) Da Phosphorsäure-Anhydrid sich schon bei schwacher Rothgluth in Dampf verwandelt, so kann es nicht als festes Verbrennungsproduct in der Phosphorflamme suspendirt sein, wie man früher annahm.

2. Ob durch vermehrte Dichtigkeit der Flammengase (bewirkt durch Erhöhung des Druckes) gesteigerte Lichtentwicklung hervorgerufen wird (Frankland), ist noch nicht sichergestellt, da gleichzeitig in Folge verminderter Dissociation der Verbrennungsproducte Temperaturerhöhung eintritt, welche für sich allein die Wirkung bedingen könnte.

3. Durch Einführung nichtflüchtiger Stoffe

erscheinen schwachleuchtende Flammen selbst als hellleuchtend, sofern die das Licht emittirenden festen Partikeln sich in sehr weitgehender, staubartiger Vertheilung befinden. Weniger feinzertheilte Substanzen erscheinen in der Flamme als deutlich von einander getrennte Funken.

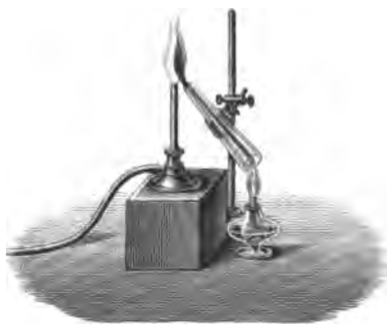
Das Spectrum derartiger, durch feste Stoffe leuchtend gemachter Flammen ist natürlich ein continuirliches. (Nur eine Flamme, in welcher Erbinerde oder Didymoxydul in Staubform suspendirt wäre, würde ein Linienspectrum liefern.)

a. Das Platin gehört zu den schwerflüchtigsten Stoffen; bringt man etwas Platinchlorid (feste Substanz oder einen Tropfen möglichst concentrirter Lösung) in einem Platindrahtkorb (s. o.) in eine Wasserstoff- oder kleine nichtleuchtende Bunsen'sche Gasflamme, so wird in derselben das Chlorid zersetzt, Platin als feiner Metallstaub ausgeschieden und hierdurch der über dem Draht befindliche Theil der Flamme auf kurze Zeit sehr hellleuchtend. Das Spectrum ist continuirlich [1]).

Da das Platin unverbrennlich ist, so tritt es als Staub aus der Spitze der Flamme unverändert aus; die Flamme ist daher eine russende.

Hält man eine weisse Porcellanschale dicht über die Flamme oder in deren Spitze, so legt sich der Platinstaub als schwarz metallischer Russ auf das Porzellan.

Fig. 260.



Feines Kohlenpulver in eine nicht leuchtende Flamme gestreut, kommt in derselben zum lebhaften Glühen, doch sind die Kohletheilchen zu gross und zu weit aus einander gelegen, als dass die Flamme selbst als leuchtend erschiene; es lässt sich vielmehr deutlich beobachten, dass leuchtende glühende Fünkchen in grosser Menge in der nichtleuchtenden Flamme schweben.

---

[1]) Vorübergehend sind auch helle, wohl von dampfförmigem Platin herrührende Linien wahrzunehmen.

Russ, der aus einer Terpentinölflamme austritt, besitzt eine weit feinere Zertheilung, und wenn man ihn in eine nicht leuchtende Flamme, z. B. eine durch wenig Luft entleuchtete Gasflamme leitet, Fig. 260, so erhält dieselbe in viel höherem Grade das Aussehen, als leuchteten die Flammengase selbst.

b. Statt den festen Körper als solchen in die nichtleuchtende Flamme eintreten zu lassen, kann man auch dem zu verbrennenden Gase andere Gasarten oder Dämpfe beimischen, welche in Folge chemischer Zersetzung bei der hohen Temperatur der Flamme in dieser irgend einen festen Körper in sehr feiner Zertheilung ausscheiden.

α. Zu diesem Versuche eignet sich vor Allem das Chromsäurechlorid[1]) (Chlorchromsäure-Anhydrid), $Cr O_2 Cl_2$, eine dunkelrothe, rauchende Flüssigkeit.

Trocknes Wasserstoffgas lässt man durch die Kugelröhre, Fig. 261, ausströmen, deren verticaler Schenkel durch einen mit Hahntrichter[2]) versehenen Stopfen geschlossen ist, und entzündet das Gas, wenn die Luft ausgetrieben, an der aufwärts gebogenen Brennerröhre. Diese besteht aus einem knieförmigen Glasrohr, auf welches mittelst Kautschuk

Fig. 261.



eine nicht zu enge Messingspitze befestigt ist. Das Wasserstoffgas brennt mit kaum sichtbarer Flamme, deren Vorhandensein durch Anzünden eines Hölzchens auch den entfernt Sitzenden deutlich gemacht werden kann.

Hierauf giesst man etwas frisch bereitetes Chromsäurechlorid in den Hahntrichter und lässt einige Tropfen der Flüssigkeit in die Kugel

---

[1]) Die Darstellung dieser Verbindung siehe bei Chrom. — [2]) Selbstverständlich ist der Hahn alsbald völlig zu schliessen, damit keine Luft eindringen und Verpuffung veranlassen kann.

herabfallen, worauf der Hahn sofort wieder zu schliessen ist, damit keine Luft eindringt.

Der mit den Dämpfen beladene Gasstrom brennt mit heller, weisser, aber rauchender Flamme, und eine in dieselbe gehaltene Porzellanschale bedeckt sich mit grünem, aus Chromoxyd bestehendem Russ.

Ist die Oeffnung der Messingspitze zu fein, so verstopft sie sich bald mit ausgeschiedenem Chromoxyd; durch Einführen einer Nadel kann in solchem Falle leicht nachgeholfen werden.

Der aus der Flamme aufsteigende, Chromoxyd enthaltende Rauch macht eine hoch darübergehaltene, blaue (aber nicht rauschende) Bunsen'sche Gasflamme oder eine zweite Wasserstoffflamme ausserordentlich hellleuchtend.

Um zu zeigen, dass nur die Hitze der Flamme die Ausscheidung des festen Körpers aus dem mit Chromsäurechlorid beladenen Wasserstoff verursachte, erhitze man den stromabwärtsgelegenen Röhrenarm stark durch eine Gaslampe. Die glühende Stelle überzieht sich bald mit einem grünen oder grünbraunen Beschlag, welcher noch intensiver wird, wenn man das Chromsäurechlorid durch gelindes Erwärmen der Kugel zur reichlicheren Dampfentwicklung bringt und die Stärke des Wasserstoffstromes mildert; auch könnte zweckmässig das mit dem Dampf beladene Gas durch eine dünnwandigere und darum rascher in Gluth zu bringende Kugel geleitet werden, in welcher sich das Chromoxyd abscheidet.

β. Kohlenwasserstoffe oder kohlenwasserstoffhaltige Brennstoffe scheiden in starker Glühhitze festen Kohlenstoff aus (s. S. 407, 2, b) und zwar im Allgemeinen um so mehr, je reicher sie an solchem im Verhältniss zu ihren übrigen Bestandtheilen sind.

Zur Vergleichung stelle man nebeneinander die Flammen des Wasserstoffs, des Grubengases und die des Aethylen- oder des Leuchtgases, oder verwende statt dessen drei gläserne sogenannte Weingeistlämpchen, von welchen das erste mit Alkohol, das zweite mit Aether und das dritte mit Terpentinöl, Benzol oder Petroleum gefüllt ist, und entzünde die Dochte.

Schwach leuchtende Flammen, wie die des Wasserstoffs oder eines schlechten Leuchtgases werden sehr hellleuchtend, wenn der Dampf eines kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffs dem Gase beigemischt wird.

Zu diesem Versuch dient abermals der Apparat Fig. 261, dessen Kugel etwas Baumwollwatte enthält. Zunächst lässt man Wasserstoff durchstreichen, entzündet es und öffnet dann den Hahn des Benzol enthaltenden Trichters, sodass ein Theil seines Inhalts auf die Watte fliesst. Sofort strahlt die vorher fast unsichtbare Flamme in hellstem Glanze.

Um das manchmal in grossem Maassstabe zu Illuminationszwecken angewandte Carburiren des Leuchtgases zu zeigen, ersetzt man die Messingspitze des Apparats durch einen gewöhnlichen Leuchtgasschnittbrenner und führt das Leuchtgas aus der Gasleitung dem Apparat zu. Ein gleicher Brenner wird direct mit der Gasleitung verbunden und ge-

stattet so den bedeutenden Unterschied der Helligkeit der beiden, neben einander befindlichen Flammen wahrzunehmen.

Die wegen grossen Kohlenstoffgehalts trüb und russend erscheinenden Flammen, sind darum schwachleuchtend, weil zu wenig Wärme entwickelt wird, um die grosse Masse fester Kohletheilchen zum hellen Glühen zu bringen. Dies lässt sich jedoch durch Steigerung der Flammentemperatur erreichen, wozu lebhafter Luftzug oder Ersatz der Luft durch reines Sauerstoffgas die geeignetsten Mittel sind. In beiden Fällen wird die Verbrennung auf einen kleineren Raum concentrirt, d. h. die Flamme wird kleiner. Eine Petroleumlampe brennt ohne Cylinder trüb und russend; ein mit Petroleum gefülltes sogenanntes Weingeistlämpchen gleichfalls, es liefert jedoch eine sehr glänzende, nicht russende Flamme, wenn man es in ein grosses Becherglas stellt, auf dessen Boden Sauerstoffgas in nicht zu schwachem Strom geleitet wird.

Eine sehr helle, für manche Beleuchtungszwecke (z. B. Laterna magica) geeignete Flamme lässt sich mit dem Seite 437, h. beschriebenen Apparat erzielen, wenn die Lampe mit Benzol gefüllt und in das Innere der trüben Flamme ein schwacher, mittelst Schraubquetschhahn zu regulirender Sauerstoffstrom eingeleitet wird.

§. 4.

Verminderung der Lichtintensität hellleuchtender Flammen.

1. Entleuchtung durch Temperaturerniedrigung

findet statt, wenn ein kalter, z. B. metallener Gegenstand die leuchtende Flamme berührt. Dieselbe wird in der Nähe des kalten Körpers in weitem Umkreis — unter Umständen auch vollständig — entleuchtet, resp. blaubrennend.

Eine solche blaue Flamme besitzt nicht mehr die erforderliche hohe Temperatur, um aus dem Leuchtgas Kohlenstoff abzuscheiden; wird der abkühlende Gegenstand so stark erhitzt, dass er der Flamme keine Wärme mehr entzieht, so erfolgt wiederum Kohlenausscheidung und darum Wiederherstellung der Leuchtkraft.

Der Versuch ist in folgender Weise anzustellen.

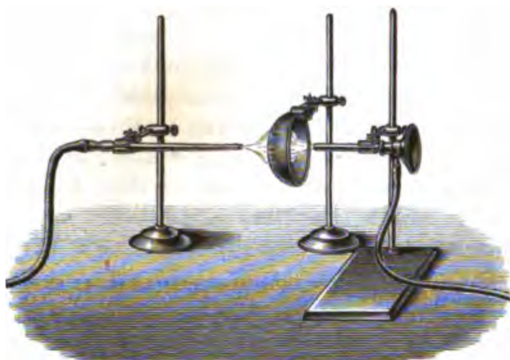
Aus einer horizontal befestigten engen Messingspitze (weiten Löthrohrspitze z. B.), Fig. 262 (a. f. S.), ausströmendes Leuchtgas wird entzündet und eine Platinschale von recht geringer Wandstärke so tief in die 2 bis 3 cm grosse, leuchtende Flamme gehängt, dass diese vollständig entleuchtet (blau) erscheint. Die Metallfläche wird hierbei durchaus nicht berusst.

Dann erhitzt man die innere Fläche der Platinschale durch die kräftige Flamme einer horizontal befestigten Bunsen'schen Gaslampe zum Glühen.

In dem Grade, als sich das Platin erhitzt, nimmt die Leuchtkraft

des kleinen, ausgebreiteten Flämmchens zu. Dasselbe erscheint wieder in seiner früheren Helligkeit, sobald das Platin stark glüht.

Fig. 262.



2. Durch Verringerung des Druckes.

Geschieht die Verbrennung unter einem geringeren Druck als dem der Atmosphäre, so nimmt die Leuchtkraft ab. Da jedoch gleichzeitig in Folge vermehrter Dissociation der Verbrennungsproducte die Flammentemperatur sinkt, so erscheint es noch nicht ganz aufgeklärt, ob, resp. welchen Antheil die verringerte Dichtigkeit der Flammengase an der schwächeren Lichtentwicklung besitzt.

3. Durch Vermischung der Brennmaterialien mit solchen Gasen, welche bei hoher Temperatur nur sehr wenig Licht ausstrahlen.

Da das beigefügte Gas auf die Flammentemperatur erhitzt werden muss, so ist selbstverständlich ausser der verdünnenden Wirkung auf die Flammengase auch eine Temperaturerniedrigung der Flamme unvermeidlich, wenn das Gas nicht selbst verbrennt und Wärme producirt, sondern die nöthige Wärme dem eigentlichen Brenn- resp. Leuchtstoff entzieht.

a. Verdünnung des leuchtend brennbaren Gases durch indifferente Luftarten.

Mischt man Stickstoff oder Kohlensäure zu Leuchtgas, so entsteht ein an der Luft blau brennendes Gasgemisch [1]).

---

[1]) Je nach der Art des Brenners variirt die zur Entleuchtung nöthige Gasmenge. W. Stein bedurfte im Brönner'schen Sparbrenner (Flachbrenner) für 1 Vol. Leuchtgas 0·712 Vol. Stickstoff, oder 1·5 Vol. Kohlensäure; im Bunsen'schen Brenner war das Verhältniss 1·45 Vol. N und 2·3 Vol. CO_2. Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 181.

In solchen Fällen wird die Leuchtkraft der Flamme auch in Folge der Wärmebindung bedeutend geschwächt (s. o.); dass aber das beigemischte Gas auch noch in anderer Weise, nämlich durch Verdünnung des Leuchtmaterials wirkt, zeigt die Entleuchtung einer Leuchtgasflamme durch Beimischung von Kohlenoxydgas, welches die Flammentemperatur nicht erniedrigt, da seine Verbrennungstemperatur der des Leuchtgases nahe steht.

Auch durch Luft kann entleuchtet werden, wie die Bunsen'sche Gaslampe zeigt. Hierbei ist der Sauerstoffgehalt der Luft nebensächlich, da reiner Stickstoff denselben Effect giebt und gerade reiner Sauerstoff nur sehr schwierig Entleuchtung bewirkt, im Gegentheil aber bei nicht allzu grossem Ueberschuss durch die von ihm veranlasste bedeutende Erhöhung der Flammentemperatur die Leuchtkraft der Flamme in hohem Grade steigert. (Siehe Seite 431 Anm.)

Dass die Flamme der Bunsen'schen Lampe wie jede Gebläseflamme in Folge der concentrirteren Verbrennung bei Weitem heisser ist, als die leuchtende, und doch nicht leuchtet, beweist ebenfalls, dass die Abkühlung der Flamme durch das eintretende kalte Gas in diesem Falle wenigstens nicht die wesentliche Ursache der Entleuchtung ist.

Als Vorlesungsversuch kann man sich damit begnügen, die Entleuchtung einer Leuchtgasflamme und allenfalls der Chromflamme mit Kohlensäure-Anhydrid zu zeigen, da dieses Gas am leichtesten zu erhalten ist.

Man bedient sich (wie bei Fig. 263, S. 430) einer ⊢-Röhre, auf deren oberem Arm mit Hülfe eines Kautschukschlauchs eine Messingspitze oder ein einfacher Lochbrenner befestigt ist; bei Leuchtgas kann auch ein Schnittbrenner mit Vortheil verwendet werden.

Der seitliche Arm der ⊢-Röhre führt zu einem constanten Kohlensäureapparat, dessen Gaszuleitungsschlauch mit Schraubquetschhahn geschlossen wird, während der Haupthahn des Entwicklungsapparates offen bleibt. Mittelst des Schraubquetschhahns ist es allein möglich, eine genaue Regulirung des Gasstroms zu erzielen.

Das Leuchtgas oder das mit Chromsäurechloriddampf beladene Wasserstoffgas strömt von unten in die ⊢-Röhre und wird oben am Brenner entzündet. Dann öffnet man allmälig den Quetschhahn der Kohlensäureleitung, bis die anfangs hellleuchtende Flamme blau, resp. fast unsichtbar geworden ist.

b. Verdünnung des atmosphärischen Sauerstoffs durch indifferente Gase.

Statt das in die Luft einströmende Gas, z. B. das Leuchtgas, durch andere Gase zu verdünnen, kann man auch das andere Brennmaterial, den atmosphärischen Sauerstoff, mit Stickstoff oder Kohlensäure vermischen, und das in gewöhnlicher Luft hellleuchtend brennende Gas wird in einer solchen Atmosphäre eine blaue, schwach leuchtende Flamme liefern.

α. Zu diesem Versuche bringt man in eine graduirte, 1400 bis 1500 cbcm fassende Flasche soviel Wasser, dass der noch mit Luft erfüllte Raum 1000 cbcm beträgt, verschliesst dann den Hals der Flasche und öffnet ihn unter Wasser. Hierauf werden etwa 400 cbcm Kohlensäure eingeleitet. Nach der Mischung der Gase führt man eine 3 bis 4 cm hohe, aus gerader Glasröhre leuchtend brennende Gasflamme in die Flasche ein. Sofort verschwindet die eigentliche Leuchtkraft der Flamme, und diese erhält ein rein blaues Ansehen.

β. Ein 4 bis 5 cm hohes, aus einer Glasröhre brennendes Gasflämmchen wird von unten in einen etwas geräumigen Glaskolben eingeführt, dessen Hals nach abwärts gekehrt ist. Die im Kolben enthaltene Luft wird sehr bald durch die Verbrennungsproducte der Gasflamme, d. i. Kohlensäure-Anhydrid, Stickstoff und Wasserdampf, verdünnt, und in Folge dessen, sowie wegen der hierdurch niedriger werdenden Flammentemperatur nimmt die Leuchtkraft der Flamme rasch ab. Letztere wird blau, und dann fast ganz unsichtbar. Entfernt man nun im richtigen Moment den Kolben, so erhält die Flamme sofort wieder ihre frühere Lichtstärke, sobald sie an die äussere Atmosphäre gelangt. Zögert man zu lange mit der Wegnahme des Kolbens, so erlischt die Flamme selbstverständlich.

Fig. 263.



W i e d e r h e r s t e l l u n g der L e u c h t k r a f t. Ein blau brennendes Gasgemisch aus Leuchtgas und Stickstoff oder Kohlensäure leuchtet wiederum, sobald der Flamme künstlich Wärme zugeführt wird.

Da die blaue Flamme aus L u f t und Leuchtgas, welche an sich heisser ist als die leuchtende, durch weitere Wärmezufuhr wieder leuchtend wird, so muss auch die entleuchtende Wirkung, welche durch die V e r d ü n n u n g des L e u c h t m a t e r i a l s (und nicht durch Erniedrigung der Flammentemperatur) bewirkt worden ist, durch Temperatursteigerung aufgehoben werden; d. h. das durch indifferente Gase verdünnte Leuchtmaterial bedarf an und für sich einer höheren Temperatur, um Kohlenstoff in der Flamme abzuscheiden, als dies sonst der Fall ist.

Die Ausführung des Versuchs zeigt Fig. 263. Auf den einen Arm der ⊢-Röhre, in welche Leuchtgas und Kohlensäure oder Luft eintritt, wird eine Platinröhre (aus frisch geglühtem Platinblech durch Zusammenrollen herzustellen) geschoben und zunächst das aus ihr ausströmende Leuchtgas entzündet. Dann lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des

Schraubquetschhahns soviel Kohlensäure oder Luft (erstere aus einem grossen constanten Entwicklungsapparat, letztere aus einem Gasometer) eintreten, dass die Gasflamme eben rein blau geworden ist. Wird nunmehr die Platinröhre in der Nähe ihrer Mündung zum Glühen erhitzt, so erhält die Flamme wiederum Leuchtkraft.

4. Entleuchtung durch Umwandlung des in der Flamme suspendirten festen Körpers in schwach leuchtendes Gas.

Besteht dieser feste Körper aus Kohlenstoff, so gelingt es durch Zuführung von überschüssigem Sauerstoffgas den sich ausscheidenden Kohlenstoff sofort zu Kohlenoxyd resp. Kohlensäure zu oxydiren, so dass er nicht Gelegenheit findet unverbrannt in der Flamme suspendirt bleiben zu können [1]).

a. Leuchtgas, welches aus einer engen Messingspitze (Löthrohrspitze z. B.) brennt, liefert in atmosphärischer Luft eine leuchtende Flamme; führt man diese jedoch in einen mit Sauerstoffgas gefüllten Kolben oder Cylinder, so wird die Flamme sofort blau und nichtleuchtend. Bei aufmerksamer Beobachtung zeigt sich (freilich nur den näher befindlichen Personen), dass bei der Einführung der Flamme in das Sauerstoffgas der äussere Schleier der Flamme sich auf Kosten des leuchtenden Flammenmantels nach Innen zu enorm vergrössert und so den Leuchtmantel auf ein Minimum reducirt oder vollständig verzehrt.

Wird der Versuch in einem mit dem Hals abwärts gekehrten Kolben ausgeführt, so vergrössert sich der zu einem fast unsichtbaren Pünktchen in der Spitze der Flamme zusammengeschrumpfte Leuchtmantel nach kurzer Zeit, sobald der Sauerstoff durch die Verbrennungsproducte stärker verdünnt ist. Die Flamme wird immer heller und erscheint schliesslich genau so, als ob sie in gewöhnlicher Luft brenne.

Doch noch weiterhin wird der Sauerstoff der im Kolben enthaltenen Atmosphäre durch die Verbrennungsproducte verdünnt und die Flamme verliert wieder an Leuchtkraft und wird abermals blau; diesmal aber nicht durch Verkleinerung des Leuchtmantels von aussen her, sondern durch Schwächung der Lichtintensität im Allgemeinen.

Endlich erlischt die Flamme, sobald die Verdünnung des Sauerstoffs einen gewissen Grad erreicht hat. Die erste Entleuchtung ist durch die oxydirende Wirkung des Sauerstoffs, die zweite Entleuchtung aber durch die Verdünnung und Temperaturerniedrigung der Flamme bedingt, in welche die indifferenten Verbrennungsgase übermässig eindringen (wie bei Versuch β Seite 430).

b. Leuchtflammen, deren lichtgebender fester Körper durch ein

---

[1]) Dass die Entleuchtung im Bunsen'schen Brenner nicht vorwiegend die hier citirte Ursache besitzt, beweist die Thatsache, dass durch Erhitzen des Gasgemenges vor der Verbrennung wieder eine leuchtende Flamme erzielt wird.

Uebermaass von Sauerstoff nicht in schwach leuchtendes Gas verwandelt werden kann, müssen auch unter solchen Umständen hellleuchtend bleiben.

Die Flamme des mit Chlorchromsäure-Anhydrid beladenen Wasserstoffs brennt auch aus der feinsten Röhre in reinem Sauerstoffgas mit blendendem Licht, welches um so heller ist, als die Flammentemperatur sich in diesem Falle bedeutend erhöht. Am einfachsten stülpt man einen mit Sauerstoffgas gefüllten Kolben über die aus verticaler Messingspitze brennende Flamme.

§. 5.

Russen der Flammen.

Eine Flamme russt, sobald der in ihr ausgeschiedene feste Körper in dem äusseren Flammensaum nicht zu einer gasförmigen Verbindung verbrennt, sondern als fester Staub in die Höhe steigt.

Diese Erscheinung kann durch zwei verschiedene Ursachen bedingt sein.

1. Entweder ist der in der Flamme suspendirte feste Körper in der vorhandenen Atmosphäre überhaupt unverbrennlich — und derartige Leuchtflammen russen unter allen Umständen, (z. B. die in Luft oder Sauerstoff befindliche Flamme des mit Chlorchromsäure-Anhydrid beladenen Wasserstoffs, des Magnesiums, des Zinks, oder diejenige einer Kerze oder des Leuchtgases in einer Chloratmosphäre);

2. oder die Flammentemperatur ist zu niedrig, als dass der in den äusseren Flammensaum (wo Luft im Ueberfluss ist) gelangende feste Körper auf seine Entzündungstemperatur erhitzt ist.

Dieser Fall tritt vorzugsweise bei kohlenstoffreichen Brennmaterialien ein, da hier eine grosse Menge Kohlenstoff auf die nöthige Glühtemperatur gebracht werden müsste. Die dazu erforderliche Flammenhitze kann jedoch nicht erreicht werden, wenn die Verbrennung in Folge geringen Luftzutritts eine wenig energische ist, wie dies stets eintritt, sobald das Volumen der brennbaren Gase gross ist im Verhältniss zu der Flammenoberfläche.

Das Russen hört auf durch Erhöhung der Flammentemperatur,

a. sobald die Flamme ausgebreitet wird und nun der Luft eine grosse Berührungsfläche darbietet (Flachbrenner bei Petroleumkochöfen), oder wenn durch mechanische Mittel ein rascherer Luftwechsel hervorgerufen wird (Zweck der Lampencylinder),

b. wenn die zur Verbrennung dienende Luft eine sehr sauerstoffreiche ist, resp. die Verbrennung im reinen Sauerstoffgase erfolgt. — Ein Petroleumlämpchen, welches ohne Cylinder eine kleine russende Flamme liefert, wird in eine tubulirte Glasglocke gesetzt, welche mit der weiten Oeffnung nach oben befestigt ist. Die Petroleumflamme hört auf zu

russen, und erhält bedeutende Leuchtkraft, sobald durch den Tubulus von unten her Sauerstoffgas eingeleitet wird.

3. Eine dritte Möglichkeit des Russens beruht darauf, dass der aus der Flamme glühend austretende feste Körper keine sauerstoffhaltige Atmosphäre findet. Diese Ursache des Russens kann nur an der Spitze der Flamme herrschen, weil hier der Zutritt des Sauerstoffs durch die ringsum aufsteigenden gasförmigen Verbrennungsproducte gehindert wird. Bis die festen Partikelchen so hoch gestiegen sind, um genügenden Sauerstoff anzutreffen, ist ihre Temperatur unter diejenige der Entzündung gesunken; sie steigen daher unverbrannt über der Flamme empor.

Diese dritte Ursache des Russens, welche ebenfalls durch Zuführung von Sauerstoff beseitigt wird, begleitet sehr häufig die zweite, findet aber vorzüglich bei grossen Flammen statt, weil hier die Flammenspitze von einem dicken Mantel jener Verbrennungsgase umgeben ist.

§. 7.

Cyan[1], CN.

1. Bildung von Cyanverbindungen.

a. Feine Hornspähne (etwa eine Messerspitze voll) werden mit einem erbsengrossen, gut mit Fliesspapier abgetrockneten Kaliumstückchen in ein trocknes Reagenzrohr gebracht, oben auf ist noch etwas Hornabfall zu legen und der Inhalt des Röhrchens über der Gaslampe zu erhitzen. Es findet Feuererscheinung statt, worauf die Masse zum Glühen erhitzt und einige Augenblicke darin erhalten wird.

Wenn die Röhre etwas erkaltet ist, zerschlägt man sie und giesst erst dann kaltes Wasser auf die Masse, wenn diese sich ziemlich abgekühlt hat; anderenfalls kann das gebildete Cyankalium zum grossen Theil zerstört werden.

War noch metallisches Kalium vorhanden, so wird sich dieses beim Wasseraufgiessen entzünden, wobei man sich vor der wegspritzenden glühenden Kalikugel zu hüten hat.

Die Flüssigkeit wird filtrirt, mit Eisenvitriol und etwas Eisenchloridlösung vermischt und umgerührt. Dann ist Chlorwasserstoffsäure zuzufügen bis zur sauren Reaction. Die dunkelblau erscheinende Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit Berlinerblau als kräftigen Niederschlag ab.

---

[1]) Da bei Vorträgen über anorganische Chemie dieses Capitel doch nicht specieller betrachtet werden kann, so beschränke ich mich hier auf einige Notizen über die Bildung von Cyanverbindungen und die Darstellung des Cyangases.

b. Statt des metallischen Kaliums kann auch festes Kaliumhydroxyd verwendet werden. Man verfährt dann gerade wie vorstehend. In ziemlich bedeutender Menge entwickeln sich brennbare Gase, welche am oberen Ende des Reagenzrohres entzündet werden können.

Die schliessliche Ausbeute an Cyankalium ist ziemlich gering, man erhält keinen blauen Niederschlag, sondern nur eine blaugrüne Flüssigkeit.

2. Cyangas (Dicyan), C_2N_2.

a. Darstellung und Entzündung des Cyangases.

In dem auch zur Gewinnung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd benutzten Apparat (Fig. 22, S. 41), erhitzt man Quecksilbercyanid zum schwachen Glühen. Das Quecksilber sublimirt in die Vorlage, während das Cyan zum grössten Theil als Gas entweicht und über Quecksilber aufzufangen ist, da es von Wasser absorbirt wird.

Handelt es sich nur darum die Cyanflamme zu zeigen, so genügt es, statt des erwähnten complicirten Apparates, einige Messerspitzen voll Quecksilbercyanid in einem horizontal befestigten trocknen Reagenzröhrchen zu erhitzen. Die Oeffnung des Letzteren ist mit einem durchbohrten Kork zu verschliessen, welcher eine nach aufwärts gebogene Glasröhre trägt. Da die Cyanflamme durch die Glasbestandtheile gelb gefärbt werden würde, so ist es nöthig auf die Glasröhre mittelst Kautschukschlauch eine Messingspitze zu befestigen.

Mit einer Bunsen'schen Gasflamme erhitzt man den hinteren Theil der Reagenzröhre, lässt aber deren vordere Hälfte kalt, damit sich hier das Quecksilber condensiren kann und sein schädlicher Dampf nicht in die Luft tritt.

Ist die Oeffnung der Messingspitze eng, so darf der Gasstrom nicht stark sein, wenn er brennen soll; durch etwas schwächeres Erhitzen des Quecksilbercyanids resp. durch momentanes Entfernen der Heizflamme lässt sich leicht die richtige Stromstärke hervorbringen.

b. Cyangas und Kalium.

Um das den Haloiden ähnliche Verhalten des Cyans zu charakterisiren, leite man das Gas durch eine Kugelröhre, in welcher sich ein erbsengrosses Kaliumstückchen befindet, und erhitze Letzteres stark. Das Kalium vereinigt sich unter lebhaftem Erglühen mit Cyan zu Cyankalium.

§. 8.

Schwefelkohlenstoff, CS_2.

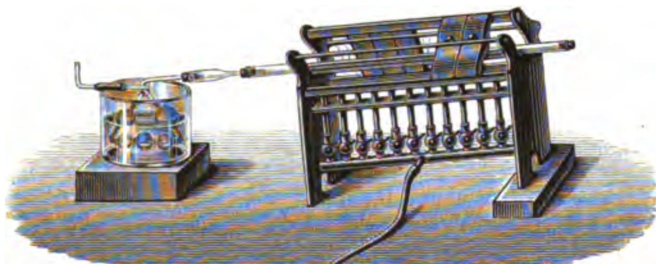
1. Darstellung.

Eine etwa 50 cm lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre oder dünnwandige Porzellanröhre ist mit kleinen Stücken Holzkohle zu füllen und in einen schief stehenden Lampenofen zu legen, Fig. 264.

Das höher befindliche Ende der Röhre wird durch einen passenden Kork verschlossen, das untere Röhrenende ragt etwas weit (circa 10 cm) aus dem Ofen hervor, damit sich unverbundener Schwefel hier condensiren kann und ist mit einem Kork geschlossen, welcher die Glasröhre trägt, durch die der Schwefelkohlenstoffdampf in eine Condensationsvorrichtung, etwa einen leeren, durch Eis abgekühlten Liebig'schen Kaliapparat, geführt wird. Da Kautschuk viel Schwefelkohlenstoff absorbirt, so ist es zweckmässig, statt eines Kautschukschlauchs Korkverbindung zu benutzen, wie die Figur näher erläutert.

Beim Erhitzen der Verbrennungsröhre entwickelt sich Wasserdampf,

Fig. 264.



welcher vom Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen herrührt, er condensirt sich am kälteren, oberen Röhrenende und verursacht durch das Herabrinnen der Tropfen leicht Springen der Röhre, wenn man nicht dafür sorgt, dass durch Einblasen von Luft (durch den Kugelapparat) der Dampf aus der Röhre entfernt wird. Bei einer dünnwandigen Porzellanröhre ist diese Vorsichtsmaassregel überflüssig, es dauert aber etwas länger, bis die Röhre genügend erhitzt ist.

Sobald die ganze Röhre — soweit sie Kohlen enthält — in starkes Glühen gekommen ist, schiebt man mit Hülfe eines Glasstabes Schwefelstückchen[1]) in den hinteren Theil der Röhre und zwar soweit herab, dass sie zum Schmelzen kommen und setzt dann schnell den Kork wieder auf.

[1]) Es ist sehr bequem, hierbei dünne Schwefelstängelchen verwenden zu können, welche in analoger Weise wie bei Phosphor angegeben wurde, herzustellen sind.

Dies wiederholt man einige Male in angemessenen Pausen. Der Schwefel fliesst herab, wird in Dampf verwandelt, welcher mit den glühenden Kohlen in Berührung kommt. Anfangs entwickelt sich Schwefelwasserstoff und noch andere Gase, da die Holzkohlen nie reiner Kohlenstoff sind; bald aber condensirt sich in der Vorlage (durch gelösten Schwefel) etwas gelblich gefärbter Schwefelkohlenstoff. Das aus der Vorlage austretende, nicht verdichtete Gas enthält stets viel Schwefelkohlenstoffdampf, auch wohl Kohlenoxysulfid; es brennt mit blauer Flamme; sein Schwefelwasserstoffgehalt bewirkt, dass es in Bleilösung geleitet sofort schwarzes Schwefelblei niederschlägt.

2. Versuche über Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs.

a. Rasche Verdunstung.

In eine Glasschale giesst man etwas Wasser und etwa gleichviel Schwefelkohlenstoff und leitet aus einer Glasröhre einen starken, durch ein Gebläse erzeugten Luftstrom in die Flüssigkeit hinein.

Der aufsprudelnde Schwefelkohlenstoff verdampft ausserordentlich rasch und etwa nach einer Minute ist das in der Schale enthaltene Wasser zu einem Eisklumpen gefroren. Man beachte, dass das Einathmen von Schwefelkohlenstoffdampf leicht Uebligkeit verursachen kann.

b. Brennbarkeit in Luft.

Man taucht einen Glasstab in Schwefelkohlenstoff und nähert ihn einer Flamme. Die Flamme des brennenden Schwefelkohlenstoffs ist bläulich weiss.

c. Entzündung eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft.

In einen ungefähr 1 l fassenden Cylinder giesst man einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschliesst den Cylinder mit einer Glasplatte und schüttelt seinen Inhalt, um die Verdunstung zu beschleunigen. Wird dann der freigemachten Oeffnung des Cylinders eine Flamme genähert, so verbrennt das Gemisch aus Luft und Schwefelkohlenstoffdampf mit pfeifendem Geräusch. Die innere Cylinderwandung bedeckt sich mit ausgeschiedenem Schwefel.

d. Explosion eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Sauerstoff.

Um denselben Versuch mit reinem Sauerstoff anzustellen, darf kein so grosses Gefäss benutzt werden. Am sichersten bedient man sich eines starkwandigen Pulverglases, welches etwa 350 cbcm fasst und einen weiten (4 cm) Hals besitzt, weil bei enger Halsöffnung das Gefäss fast unfehlbar zerschmettert wird. Dasselbe ist über Wasser völlig mit Sauerstoffgas zu füllen, worauf man einige Cubikcentimeter Schwefel-

kohlenstoff eingiesst und tüchtig schüttelt. Dann wird das Glas sorgfältig bis zum oberen Rand in ein starkes Tuch eingewickelt, und nach Wegnahme des Korkes die Entzündung durch einen langen Fidibus bewirkt. Es entsteht ein gewaltiger Knall. Mitunter wird dabei das Glas zerschlagen und es ist daher sehr davor zu warnen, ein grösseres oder enghalsigeres Gefäss, als angegeben wurde, zu verwenden, da sonst das Tuch gewaltsam zerrissen wird.

Auch umfasse man das mit Tuch umwundene Gefäss nicht fest mit der Hand, weil dieselbe mit Gewalt auseinander gesperrt wird, im Falle das Glas zerschmettert werden sollte. Selbstverständlich ist es wohl, im Moment des Anzündens die Gefässöffnung nicht nach Personen zu richten, damit ein etwa nach oben geschleudertes Stück des Glashalses kein Unglück anrichtet.

e. Entzündung eines Gemenges von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd.

Der Versuch wird in einem weiten und hohen Cylinder, welcher mit Stickoxydgas gefüllt ist, ausgeführt.

Das Einspritzen des Schwefelkohlenstoffs geschieht am besten aus einer kleinen, damit gefüllten Spritzflasche, deren Spritzröhre man unter die den Cylinder bedeckende, nur wenig gelüftete Glasplatte einführt.

Die Entzündung erfolgt ohne Explosion mit sehr hellem blauweissem Lichte.

Die chemische Wirksamkeit desselben ist so gross, dass selbst eine so vorübergehende, kaum eine halbe Sekunde dauernde Beleuchtung genügt, um die photographische Aufnahme einer Person zu ermöglichen.

In einer Abendvorlesung lässt sich der Versuch sehr gut mit geringem Zeitaufwand ausführen, sofern nur die photographischen Vorbereitungen gehörig getroffen sind. Die Beleuchtung geschehe unter Anwendung von fünf, etwa 40 cm hohen und 8 bis 10 cm weiten Glascylindern, von denen drei auf der einen und zwei auf der anderen Seite der Person aufgestellt und mit Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf im Voraus gefüllt sind. Nach Einstellung der Camera bei Lampenlicht wird die Entzündung der Schwefelkohlenstoffcylinder möglichst gleichzeitig ausgeführt.

f. Schwefelkohlenstoff in Sauerstoffgas verbrannt liefert eine sehr helle, prächtig blaue Flamme.

Man entzündet den in einem kleinen eisernen Stiellöffelchen (Fig. 25, S. 46) enthaltenen Schwefelkohlenstoff und taucht das Löffelchen in einen mit Sauerstoffgas gefüllten, etwa 1 l fassenden Kolben.

g. Sauerstoff in Schwefelkohlenstoffdampf verbrennend bietet dieselbe brillante Erscheinung.

Der Versuch kann analog wie bei der Verbrennung von Sauerstoff in Schwefeldampf angestellt werden. Das Erhitzen des etwas Schwefelkohlenstoff enthaltenden Kölbchens wird am sichersten durch Eintauchen

desselben in ein mit heissem Wasser gefülltes Becherglas ausgeführt. Sobald der Schwefelkohlenstoff schwach siedet, entzündet man seinen Dampf oben am Kolbenhals und führt eine gerade Glasröhre, aus welcher Sauerstoffgas bereits langsam ausströmt, durch die Flamme hindurch in den Bauch des Kolbens ein.

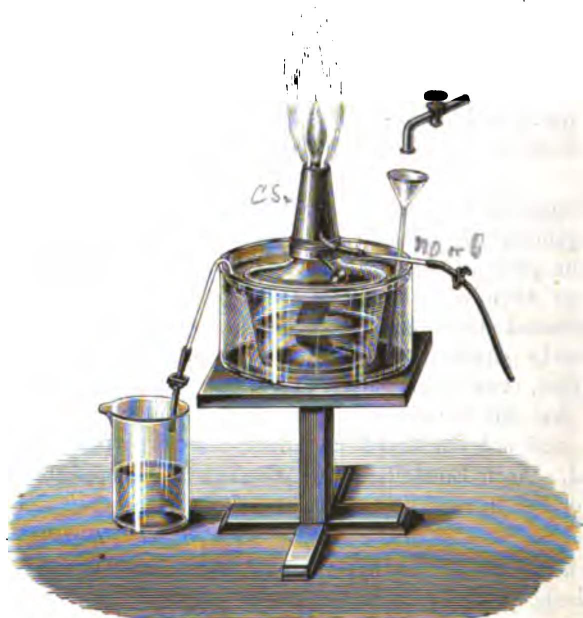
Der Sauerstoffstrom muss sich entzünden, und liefert eine prächtig glänzende blauweisse Flamme. Man sorge dafür, dass dieselbe nirgends der Kolbenwand zu nahe kommt und setze den Versuch nicht zu lange fort, damit der Kolben sich nicht zu sehr erhitzt.

Der Versuch ist wegen der Brennbarkeit des Schwefelkohlenstoffs nicht ganz gefahrlos und dürfte darum nur von geübten Händen auszuführen sein.

h. Sell'sche Schwefelkohlenstofflampe für photographische Zwecke.

Um das Licht des mit Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs

Fig. 265.



für photographische Zwecke nutzbar zu machen, hat sich E. Sell in England eine Lampe patentiren lassen, welche das genannte Licht in constanter und leicht zu regulirender Weise herzustellen gestattet.

Nach dem hierbei angewandten Princip kann man sich in folgender Weise eine für Vorlesungszwecke brauchbare Vorrichtung zusammensetzen, Fig. 265.

Eine Petroleumrundbrennerlampe neuerer Construction, bei welcher

ein flacher Docht schlauchartig zusammengebogen wird, ist für die Verwendung am geeignetsten. Besonders bequem erscheint eine Lampe, deren vom Fuss abnehmbarer Oelbehälter die Form eines breiten Wasserglases und einen ebenen Boden besitzt.

Das Innere der Messinghülse, in welcher der Docht geführt ist, communicirt unten durch einen seitlich angebrachten, dreieckigen Ausschnitt mit der äusseren Luft und dieser Ausschnitt erlaubt eine das Stickoxyd ins Innere der Flamme zuleitende Glasröhre einzuführen. Die hinsichtlich der Länge angepasste Glasröhre, deren Weite etwa 6 mm betragen mag, wird unten etwas umgebogen und von oben herab in das Innere der Dochtführung eingeschoben, so dass der umgebogene Theil der Röhre seitlich zum dreieckigen Ausschnitt herausragt. Mittelst Kautschukschlauch wird dieses Röhrenende mit einer geraden Glasröhre und hierdurch mit dem Stickoxyd enthaltenden Glasgasometer in Verbindung gesetzt. Um der Röhre innerhalb der Dochthülse festen Halt zu geben, schiebt man von oben einen durchbohrten Kork über das obere Röhrenende hinab in das Innere der Dochthülse. Durch die bedeutende Flammenhitze würde das obere Ende der Glasröhre bald ausspringen, und es ist daher erforderlich, dass die Glasröhre nicht bis in die Flamme reicht, sondern durch ein aus zusammengerolltem Platinblech herzustellendes Platinröhrchen genügend verlängert wird. Das Platinröhrchen wird über das Ende der Glasröhre geschoben, darf aber nur wenig über den Dochtrand hervorragen.

Zunächst wird das Glasgefäss etwa zur Hälfte mit Schwefelkohlenstoff gefüllt, und dann nach dem Aufschrauben des Brenners in ein kaltes Wasser enthaltendes Gefäss gestellt. Die Erneuerung des Kühlwassers kann in der durch die Zeichnung angedeuteten Weise geschehen. Nachdem der mit Schwefelkohlenstoff getränkte Docht entzündet ist, wird Stickoxyd aus einem Glasgasometer [Metallgasometer werden durch die in Folge von Luftgehalt des Wassers gebildete Salpetersäure stark angegriffen [1])] in das Innere der ziemlich grossen Flamme zugeleitet. Da die Stromstärke genau regulirt werden muss, so ist es zweckmässig, den Gaszuführungsschlauch mit einem Schraubquetschhahn zu versehen.

Das Innere der Schwefelkohlenstoffflamme enthält Schwefelkohlenstoffdampf und das in diesen eintretende Stickoxyd verbrennt mit prächtig hellblauem Lichte. Diese Erscheinung gehört also zu der Klasse der sogenannten umgekehrten Flammen.

Es ist nicht rathsam den Versuch ohne äussere Kühlung des Schwefelkohlenstoffbehälters auszuführen, da die Dampfspannung leicht gefährlich werden kann, mindestens aber das Austreten brennender Schwefelkohlenstoffdämpfe aus etwa vorhandenen Fugen der Messingfassung veranlassen dürfte.

Statt Stickoxyd kann auch vollkommen gefahrlos Sauerstoffgas durch

---

[1]) Vielleicht liesse sich durch Zusatz von etwas Natronlauge zum Wasser jenem Nachtheil vorbeugen.

die Röhre ins Innere der Schwefelkohlenstoffflamme geführt werden, und man erhält dann eine noch weit blendendere Lichterscheinung. Hat der Apparat einige Zeit gestanden, oder wurde die Lampe kurz zuvor ausgeblasen, so ereignet es sich, dass Schwefelkohlenstoffdampf in die Gaszuleitungsröhre eingedrungen ist, und beim Beginnen des Versuchs im Innern der Röhrenleitung schwache Explosion verursacht. Dies lässt sich leicht dadurch vermeiden, dass man vor dem Anzünden der Lampe etwas Sauerstoff ausströmen lässt, welcher die Dämpfe aus der Röhrenleitung austreibt.

(Füllt man vorstehend beschriebene Lampe mit Benzol statt mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man mit Sauerstoffgas [1]) ein sehr blendendes, gelblich weisses Licht, welches sich zu mancherlei Zwecken, z. B. zur Erleuchtung grosser laterna magica's, wie solche zur objectiven Darstellung von Illustrationen, mikroskopischen Präparaten etc. vielfach in Vorlesungen Anwendung gefunden haben, eignen wird. Um das Russen der Flamme vollständig zu vermeiden, ist dann jedenfalls ein Cylinder von Glimmer über dieselbe zu setzen.)

3. Sulfocarbonate.

a. Darstellung von Kaliumsulfocarbonat.

In einem Kölbchen oder Reagenzrohr schüttelt man die Lösung von (Mehrfach-) Schwefelkalium mit Schwefelkohlenstoff und befördert die Reaction durch gelindes Erwärmen. (Vorsicht wegen des leichtentzündlichen Schwefelkohlenstoffs!)

Nach einigen Augenblicken schon ist das Kaliumsulfid, wenn nicht zu viel davon angewandt worden war, vollständig in Kaliumsulfocarbonat übergegangen. Zum Beweis dafür sind folgende

b. Reactionen der löslichen Sulfocarbonate mit der erhaltenen dunkelbraungelben Flüssigkeit anzustellen:

Lösung von essigsaurem Blei giebt einen rothen Niederschlag von Bleisulfocarbonat;

Lösung von schwefelsaurem Kupfer fällt braunes Kupfersulfocarbonat;

die Lösungen von Quecksilberchlorid und Silbernitrat bewirken dunkelgelbe Niederschläge.

§. 9.

Kohlenstoffoxysulfid, COS.

1. Darstellung.

Die bequemste Gewinnungsweise dieses Gases beruht auf der Zersetzung des Sulfocyankaliums (Rhodankaliums) durch mässig concentrirte Schwefelsäure.

[1]) Stickoxyd giebt keinen günstigen Effect.

Ein Gasentwicklungsapparat, Fig. 142, S. 202, dessen Trichterröhre entweder nach Art der Welter'schen Sicherheitsröhren gebogen ist oder in einem Präparatenröhrchen steckt, wird mit etwas Sulfocyankalium beschickt; durch den Trichter ist eine Mischung von 4 Vol. Wasser mit 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure einzugiessen. Die Gasentwicklung beginnt sofort und kann durch gelindes Erhitzen beschleunigt, durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser gemässigt werden.

Das entweichende Gas enthält ausser Kohlenoxysulfid noch etwas Blausäure und Schwefelkohlenstoffdampf.

Man kann das Gas (nachdem die Luft ausgetrieben ist) direct am Entwicklungsapparat anzünden und hat dann nicht nöthig, eine besondere Reinigung vorzunehmen; nur hüte man sich das unverbrannt ausströmende Gas seines Blausäuregehalts wegen einzuathmen.

Sollen die erwähnten Verunreinigungen aus dem Gase entfernt werden, so ist dasselbe zunächst durch eine U-Röhre zu leiten, in welcher sich Baumwollwatte befindet, welche mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben ist. Hierdurch wird die Blausäure absorbirt. Alsdann tritt das Gas in eine mit Stückchen nicht vulcanisirten Kautschuks gefüllte U-Röhre, in welcher der Schwefelkohlenstoffdampf zurückgehalten wird.

Nachdem das Gas nun noch eine Chlorcalciumröhre passirt hat, um von Feuchtigkeit befreit zu werden, fängt man es über Quecksilber in Cylindern auf.

2. Brennbarkeit.

Das Kohlenoxysulfidgas brennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure- und Schwefligsäure-Anhydrid. Blaues Lakmuspapier wird über der Flamme lebhaft geröthet.

Das Gas bildet mit $1^1/_2$ Vol. Sauerstoff gemischt ein bei der Entzündung explodirendes Gemenge.

METALLE.

ALKALIMETALLE.

Kalium.

§. 1.

Eigenschaften des Kaliums.

1. Eine frische Schnittfläche des Metalls läuft an der Luft sofort grau an und leuchtet im Dunkeln. Kalium ist stets unter Steinöl aufzubewahren und muss vollständig damit bedeckt sein. Beim Zerschneiden hüte man sich das Metall mit nassen, oder auch nur feuchten (schweissigen) Fingern oder Pincetten etc. zu berühren, da sofort Entzündung erfolgt; auch bei längerer Berührung mit der warmen Hand entflammt es sich zuweilen. Brennendes Kalium ist durch Ueberstülpen von Schalen, Bechergläsern etc. zu löschen; Aufgiessen von Wasser würde selbstverständlich die Sache viel schlimmer machen. Mitunter verbrennt das auf Wasser geworfene Metall unter starkem Sprühen und es ist deshalb rathsam, weder Gesicht noch Hände in dessen Nähe zu bringen, da das wegspritzende glühende Kaliumoxyd schmerzhafte Brandwunden verursachen kann.

2. Farbe des Dampfes.

Die prächtig grüne Farbe des Kaliumdampfes lässt sich leicht in der Weise zeigen, dass man ein etwa bohnengrosses, gut mit Fliesspapier abgetrocknetes und von der äusseren Rinde befreites Kaliumstückchen in eine Kugelröhre von schwerschmelzbarem Glas bringt und einen langsamen Strom getrockneten Wasserstoffs durch die Röhre leitet.

Ist die Luft völlig ausgetrieben, so wird die Kugel kräftig durch die grosse Flamme eines dreifachen Bunsen'schen Brenners erhitzt. Der

grüne Kaliumdampf lässt sich auch auf weitere Entfernung hin gut erkennen, wenn hinter die Kugel ein mit weissem Papier überspannter Schirm gestellt wird. Da sich der Dampf an den kälteren Stellen des Glases verdichtet und einen undurchsichtigen spiegelnden Ueberzug bildet, so muss die ganze Glaskugel erhitzt werden und nicht bloss deren untere Fläche. Das austretende Wasserstoffgas, dessen Strom recht langsam sein sollte, reisst Kaliumdampf mit sich und entzündet sich gewöhnlich von selbst; es brennt dann mit der für Kalium und dessen Verbindungen charakteristischen, violettrothen Flamme.

3. Verwandtschaft zum Sauerstoff.

a. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Kalium und verbrennt mit violetter Flamme und weissem Rauch. Ein erbsengrosses, abgetrocknetes Kaliumstückchen wird in eine kleine Vertiefung gelegt, welche in einem Holzkohlenstück hergestellt wurde. Die Entzündung lässt sich am besten durch eine Bunsen'sche Gasflamme bewirken.

b. Zersetzung des Wassers durch Kalium.

Ein Becherglas wird mit wenig Wasser gefüllt und ein erbsengrosses abgetrocknetes Kaliumstückchen auf das Wasser geworfen. Der entwickelte Wasserstoff und alsbald auch das übrige Kalium entzünden sich und bewirken eine violette Flamme. Sobald das Kalium eingebracht ist, decke man eine Glasplatte auf die Oeffnung des Becherglases, weil häufig brennende Kaliumstückchen weggeschleudert werden. Ist die Flamme verschwunden, so rotirt die glühende Kalikugel noch einige Zeit auf dem Wasser und zerplatzt schliesslich unter Explosion. Zuweilen, aber doch selten, hängt sich das Kalium an die Wand des Becherglases an und veranlasst dessen Springen — ein Umstand, dem sich nicht gut vorbeugen lässt; denn Füllen des Wassergefässes bis zum Rand würde zwar jene Gefahr vermindern, aber das Auflegen der schützenden Glasplatte verhindern.

Das Rotiren des Kaliums auf dem Wasser und die schliesslich eintretende explosionsartige Erscheinung sind als analoge Vorgänge derjenigen beim sogenannten Leidenfrost'schen Versuch aufzufassen.

Um Letzteren auszuführen, erhitze man eine grosse Platinschale über dem Dreibrenner zum Glühen und lasse portionenweise ein wenig Wasser aus der Spritzflasche zufliessen. Das Wasser sammelt sich zu einem eckigen grossen Tropfen, welcher fortwährend in der Schale hin- und hertanzt, eine Folge des Rückstosses von Seiten des entwickelten Dampfes. Der Tropfen ist so kalt, dass man den Finger eintauchen kann, ohne bedeutende Hitze zu empfinden. Entfernt man nun die Gaslampe, so kühlt sich die Platinchale ab; bei einer gewissen Temperatur adhärirt der Tropfen an der noch heissen Wand und wird in einem Augenblick unter lebhaftem Geprassel zum grossen Theil verdampft oder weggeschleudert.

Im Falle die Zuhörer nicht hoch genug sitzen, um in die Schale

hineinsehen zu können, empfehle ich einen Spiegel etwas nach vorn geneigt hinter die Schale zu halten.

A. W. Hofmann[1]) beschrieb einen sehr schönen Versuch, welcher als Umkehrung des Leidenfrost'schen Experiments anzusehen ist und die nach dem Rotiren der glühenden Kalikugel erfolgende Explosion vortrefflich zu illustriren gestattet.

Ein Ellipsoid aus reinem Silber, etwa 150 bis 160 g wiegend, ist mittelst einer Oese an einem starken Kupferdraht aufgehängt und wird durch eine Gebläseflamme zur stärksten Rothgluth erhitzt. Hierauf senkt man den glühenden Metallkörper rasch in ein grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas, welches zweckmässiger Weise in eine grössere Wanne oder flache Schale gestellt werden sollte. Das erhitzte Metall taucht ohne Zischen in das Wasser ein und bleibt 5 bis 6 Secunden sichtbar rothglühend unter seiner Oberfläche. Dann erfolgt plötzlich eine heftige Explosion, durch welche das Wasser nach allen Seiten umhergeschleudert und das Becherglas gewöhnlich zertrümmert wird.

c. Zersetzung des Kohlensäuregases durch Kalium siehe bei S. 393, d, α und β.

§. 2.

Kaliumoxyd, K_2O.

Kalium verbrennt beim Erhitzen im Sauerstoff oder in der Luft zu Kaliumoxyd, siehe vorige Seite 3, a.

§. 3.

Kaliumhydroxyd, KHO.

1. Bildung aus Wasser und Kalium.

Wasser, auf welchem Kaliumstückchen verbrannten, enthält nunmehr Kaliumhydroxyd gelöst, wie durch die alkalische Reaction auf rothes Lakmuspapier nachgewiesen werden kann.

2. Darstellung von Kalilauge aus kohlensaurem Kalium und gelöschtem Kalk.

Etwa 30 g kohlensaures Kalium oder rohe Pottasche werden mit 350 ccm Wasser in einer Porcellanschale erhitzt; dann ist eine aus 30 g gelöschtem Kalk und 100 ccm Wasser hergestellte Kalkmilch unter öfterem Umrühren in die siedende Lösung allmälig einzutragen. Anfänglich giebt eine mit Hülfe eines Porcellanschöpfers herausgenommene und

---

[1]) Leider bin ich nicht im Stande, aus eigener Erfahrung über diesen Versuch zu berichten, da mir ein Silberellipsoid nicht zu Gebote steht; mit einer Messingkugel gelang der Versuch nur sehr unvollkommen.

filtrirte Probe, mit Salzsäure versetzt, lebhaftes Aufbrausen, enthält also noch Carbonat; nach kurzem Kochen zeigt eine neue Probe diese Reaction nicht mehr — ein Beweis, dass die Operation vollendet ist. Die Arbeit geht sehr rasch von Statten und kann darum ganz gut in der Vorlesung ausgeführt werden.

Dass die Umwandlung des Carbonats in Hydroxyd nur in einer so verdünnten Lösung eintreten kann, lässt sich in der Weise illustriren, dass man zu einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kalium Kalkwasser fügt; es entsteht keine Fällung, wohl aber, wenn hierauf viel Wasser und event. noch Kalkwasser nachgegossen wird.

Man wird es vielleicht hier am Platze finden, an die alkalische Reaction und die Neutralisation der Kalilauge durch Säuren (über Neutralisation siehe S. 133, 4, a.) anknüpfend die Zuhörer mit dem Begriff der Maassanalyse, speciell der Alkalimetrie bekannt zu machen.

Zu diesem Zweck übergiesst man 5 g reines geglühtes kohlensaures Natrium, welches im Voraus annähernd genau abgewogen wurde, in einem Becherglase mit etwas warmem Wasser und färbt die Lösung mit Lakmustinktur blau.

Verdünnte Schwefelsäure, etwa von der Concentration 1 : 10, wird in eine Bürette gefüllt und unter Umrühren zu der auf Drahtnetz über der Gaslampe erhitzten Sodalösung tropfenweise zugefügt. Gegen das Ende der Neutralisation muss die Flüssigkeit kochen. Sobald deren Farbe in Gelbroth übergeht, ist die Neutralisation vollendet.

Nunmehr ist die Sättigungscapacität der Säure bestimmt; man verdünnt sie in einem graduirten Mischcylinder so, dass 50 cbcm der Säure nöthig sind, um 5 g Natriumcarbonat zu neutralisiren. Wurden z. B. 36 cbcm Säure gebraucht, um 5 g kohlensaures Natrium zu zersetzen, so hat man 36 cbcm der Säure auf 50 cbcm zu verdünnen, man giesst dann z. B. 360 cbcm der Säure in den Mischcylinder und füllt bis 500 cbcm mit Wasser auf. Nach dem Umschütteln entsprechen je 10 cbcm der so verdünnten Schwefelsäure 1 g reinem kohlensaurem Natrium, event. den äquivalenten Mengen von Aetznatron, Aetzkali, kohlensaurem Kalium etc.

Das Verdünnen der Säure kann auch in der Weise geschehen, dass Normal- oder $^1/_2$ Normalsäure erhalten wird. Ferner kann man mit der so gewonnenen Säure auch Normalnatronlauge herstellen u. s. w.

§. 4.

Chlorkalium, KCl.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kalium und Chlor.

Kalium entzündet sich im Chlorgas von selbst auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man durch Schütteln die sich bildende Salzkruste ablöst.

Erhitzen erleichtert die Reaction, welche am besten in einer Kugelröhre auszuführen ist. Man verfahre ganz analog wie bei Versuch 2, a, α, S. 181.

b. Aus Kalium und Chlorwasserstoffgas.

In einer Kugelröhre (d, Fig. 77, S. 114) wird ein Stückchen Kalium erhitzt, nachdem die Luft aus der Röhre durch Chlorwasserstoffgas verdrängt ist, welches in nicht zu starkem Strome die Röhre passirt. Das Kalium verbrennt mit röthlicher Flamme, und auch der aus der Kugelröhre austretende, viel Wasserstoffgas enthaltende Gasstrom kann entzündet werden.

c. Aus kohlensaurem Kalium und Chlorwasserstoff.

Wenig concentrirte Lösung von kohlensaurem Kalium wird in einem geräumigen Kolben unter Umschwenken allmälig mit überschüssiger starker Salzsäure versetzt. Sofort oder beim Abkühlen durch auffliessendes Wasser scheidet sich Chlorkalium als weisses Krystallmehl aus.

c. Durch Glühen von chlorsaurem Kalium siehe S. 214, 4, a.

2. Temperaturerniedrigung beim Auflösen von Chlorkalium.

Werden 30 g gepulvertes Chlorkalium in 120 cbcm Wasser, welches sich in einem Becherglas befindet, rasch eingerührt, so erniedrigt sich die Temperatur des Wassers etwa um 11°, wie durch die Beobachtung eines vor und nach dem Salzzusatz in das Gefäss eingetauchten Thermometers constatirt werden kann. Meist beschlägt sich das Becherglas äusserlich mit Thau.

§. 5.

Bromkalium, KBr.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kalium und Brom, siehe S. 227, 8.

b. Aus Brom und Kalilauge etc., siehe bei Bildung von Metallbromiden, S. 232, 4.

2. Reactionen.

Zersetzung durch Chlor, durch Braunstein und Schwefelsäure, siehe S. 233, §. 3, 4. Zersetzung durch Schwefelsäure allein siehe S. 229, 1, c und 2, a.

§. 6.

Jodkalium, KJ.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kalium und Jod.

In einem mit der Zange gehaltenen, trocknen Reagenzröhrchen ist ein linsengrosses Kaliumstückchen mit etwas Jod zu erhitzen. Unter Verpuffung und lebhafter Feuererscheinung findet die Vereinigung statt.

b. Aus Jod und Kalilauge.

Jod löst sich beim Erwärmen leicht in Kalilauge und die Lösung des Jods in Schwefelkohlenstoff oder Aether wird beim Schütteln mit Kalilauge sofort entfärbt. Hierbei entsteht neben Jodkalium auch jodsaures Kalium; letzteres kann durch Glühhitze oder reducirende Stoffe, z. B. Schwefelwasserstoff, in Jodkalium verwandelt werden.

2. Reactionen des Jodkaliums.

a. Zersetzung durch Chlor, durch Braunstein und Schwefelsäure siehe S. 240, 5.

b. Ueber das Verhalten concentrirter Schwefelsäure zu Jodkalium siehe S. 237, b, α und β.

c. Jodkalium und Jod.

Zu einer mässig concentrirten Jodkaliumlösung wird etwas Jod gebracht. Dasselbe löst sich rasch auf, wobei die Flüssigkeit eine braungelbe, bei viel Jod fast schwarze Farbe erhält.

§. 7.

Sulfide des Kaliums.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kalium und Schwefel.

In einem trocknen Reagenzröhrchen wird ein linsengrosses, mit etwas Schwefelpulver überschüttetes Kaliumstückchen vorsichtig erhitzt. Die Bildung braungelben Kaliumsulfids findet unter Glüherscheinung statt.

b. Aus Kalium und Schwefelwasserstoffgas siehe S. 292, 5, a, α.

c. Durch Reduction des Kaliumsulfats siehe S. 280, 4, b.

d. Aus Schwefel und Kaliumhydroxyd oder -carbonat (Schwefelleber). Siehe S. 251, c und 263, c und d.

e. Aus Kaliumhydroxyd und Schwefelwasserstoff. Siehe S. 296, e.

2. Kaliumpolysulfide entstehen beim Auflösen von Schwefelblumen in der farblosen Lösung des Mono- oder Hydrosulfids. Das Auflösen der Schwefelblumen findet beim Erhitzen der Flüssigkeit rasch statt und letztere erhält eine tiefgelbe Farbe. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung der gelöste Schwefel wieder aus.

Oxysalze des Kaliums.

§. 8.

Salpetersaures Kalium, KNO_3.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kalium und Salpetersäure.

Ein mit Fliesspapier abgetrocknetes, erbsengrosses Kaliumstückchen wird in ein Becherglas geworfen, welches etwas concentrirte Salpetersäure enthält. Die anzuwendenden Vorsichtsmaassregeln sind die nämlichen wie bei §. 1, 3. b auf S. 446 angegeben wurde. Der austretende Wasserstoff und ein Theil des Kaliums verbrennen mit sehr schön purpurrother Flamme; schliesslich tritt mässig heftige Verpuffung ein.

b. Aus Kalilauge und Salpetersäure.

Werden concentrirte Flüssigkeiten angewandt, so scheidet sich der unter heftiger Reaction gebildete Salpeter sofort als Krystallmasse aus. Siehe 133, 4, a und b.

2. Verhalten des Salpeters in der Glühhitze.

Die Reduction des salpetersauren Kaliums bei starkem Erhitzen zu salpetrigsaurem Kalium wurde Seite 143, §. 11, 1, c, beschrieben. Die Nachweisung des entstandenen Kaliumnitrits mittelst Jodkaliumstärkekleister s. ebendaselbst.

3. Salpeter und Phosphor.

Salpeterpulver wird in einem flachen Porzellanschälchen festgedrückt, so dass sich in der Mitte eine Vertiefung bildet. In diese legt man ein

erbsengrosses Stück gut abgetrockneten Phosphors und entzündet dasselbe. Nach wenigen Augenblicken wird die Verbrennungserscheinung äusserst intensiv, indem der den Phosphor umgebende Salpeter schmilzt und seines Sauerstoffs beraubt wird.

4. Salpeter und Schwefel.

In einem trocknen und durch eine Klammer gehaltenen Reagenzröhrchen erhitze man wasserfreien Salpeter zum Schmelzen, werfe auf die etwa zwei Finger hohe Flüssigkeitsschicht ein erbsengrosses Schwefelstückchen und setze dann das Erhitzen über der Gaslampe fort.

Allmälig findet Reaction unter schwachem Aufschäumen statt, bis schliesslich bei einer bestimmten Temperatur Entzündung eintritt und äusserst intensives, weisses Licht entwickelt wird, dessen Glanz sich bei fortgesetztem Erhitzen bis zur Unerträglichkeit steigert. Ist das erste Schwefelstückchen verbrannt, so kann man ein zweites folgen lassen u. s. f., bis der Salpeter zum grossen Theil verbraucht ist.

In der Regel schmilzt hierbei das Reagenzröhrchen ab, weshalb es gerathen ist, eine leere Porcellanschale unterzustellen, um den Tisch vor Brandflecken zu schützen.

Löst man schliesslich den Inhalt des Reagenzrohres in Wasser auf, so lässt sich mittelst Chlorbarium leicht die Anwesenheit von schwefelsaurem Kalium nachweisen.

5. Salpeter und Kohle.

a. Der Versuch wird dem vorigen ganz analog ausgeführt, nur wirft man mehrere linsengrosse Holzkohlensplitter statt des Schwefels auf den geschmolzenen und stark erhitzten Salpeter. Die Kohlenstückchen hüpfen intensiv glühend umher in Folge des Rückstosses, welchen das Gas ausübt, das bei der Berührung der Kohle mit der Salpeteroberfläche entwickelt wird.

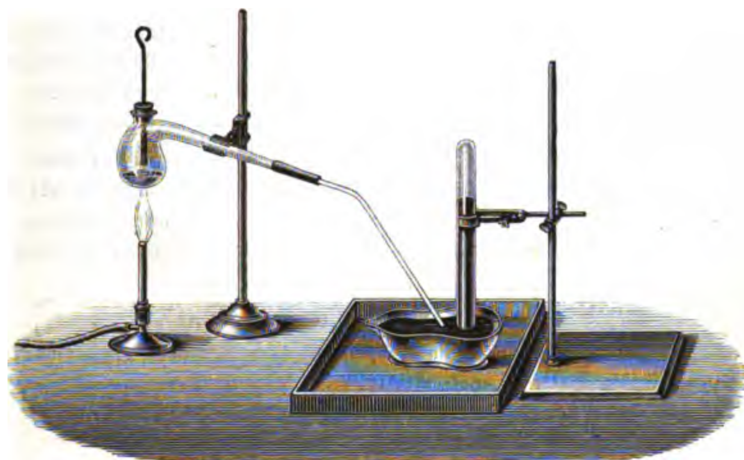
b. Um die Reaction zwischen Kohle und Salpeter genauer kennen zu lernen und speciell die Natur der entwickelten Gase festzustellen, kann folgendes, von Büchner angewandtes Verfahren empfohlen werden.

Der Tubulus eines kleinen Retörtchens, welches trocknen gepulverten Salpeter enthält, wird mit einem Stopfen geschlossen, durch dessen Mitte sich ein dicker, mit etwas Fett bestrichener Draht luftdicht verschieben lässt, Fig. 266. Am unteren Ende des Drahtes ist ein 3 bis 4 cm langes, bleistiftdickes Holzkohlestäbchen (durch Binddraht) befestigt, während das obere Ende des dicken Drahtes oben aus dem Stopfen genügend herausragt. Den Hals der Retorte versieht man mit einer Gasleitungsröhre und hält einen mit Quecksilber gefüllten, in der Quecksilberwanne umgestülpten Cylinder zum Auffangen des Gases bereit.

Der Draht wird zunächst so weit in die Höhe gezogen, dass die Kohle den Salpeter nicht berührt, welchen man hierauf über der directen Gaslampe unter vorsichtigem Erwärmen zum Schmelzen bringt und dann noch etwas stärker erhitzt. Ist die richtige Temperatur erreicht, so entzündet sich die Holzkohle, sobald man ihr unteres Ende durch Herabschieben des Drahts in den geschmolzenen Salpeter taucht, und es findet stürmische Gasentwicklung statt.

Sobald die Luft aus der Retorte ausgetrieben ist, führt man die Gasleitungsröhre in die Quecksilberwanne ein und fängt das Gas im

Fig. 266.



Cylinder auf. Durch Auf- und Niederschieben des Drahtes ist man im Stande, die heftige Gasentwicklung nach Wunsch zu dirigiren.

Um Kohlensäureanhydrid neben dem Stickstoff im Gasgemenge nachzuweisen, füllt man den Cylinder nicht ganz mit demselben an und lässt dann mit Hülfe einer Hakenpipette etwas Kalilauge zu dem Gas aufsteigen. Damit keine Luft mit eindringt, ist es rathsam, die Pipette ziemlich vollständig zu füllen und zur Ueberwindung des Quecksilberdrucks nur wenig von oben in dieselbe hineinzublasen. In Folge der alsbald eintretenden Absorption der Kohlensäure durch die Kalilauge vermindert sich das Gasvolum erheblich. Durch Rütteln des Cylinders kann die Absorption noch beschleunigt werden. Das rückständige Gas ist mittelst eines brennenden Spahns als Stickstoff zu charakterisiren.

Auch in der Art lässt sich der Zweck erreichen, dass man den Cylinder sich völlig mit dem Gasgemenge anfüllen lässt, ihn dann mit Hülfe eines untergehaltenen Porzellanschälchens aus dem Quecksilber der Wanne heraushebt und seine Oeffnung erst frei macht, nachdem sie unter Kali- oder Natronlauge abgesperrt ist, welche sich in einem hohen und oben genügend weiten Kropfcylinder befindet.

Nach mehrmaligem Auf- und Niederschütteln des Cylinders in der Lauge ist das Kohlensäure-Anhydrid absorbirt und der Stickstoff bleibt allein zurück.

Selbstverständlich lässt sich die Anwesenheit von Kohlensäure in dem entwickelten Gase auch zunächst durch Kalk- oder Barytwasser erkennen, welches man in den über Quecksilber mit dem Gas gefüllten Cylinder aufsteigen lässt. Zur vollkommenen Entfernung der Kohlensäure würde indess noch nachträgliche Zufügung von Kalilauge nöthig sein.

c. Entzündliches Gemenge aus Salpeter- und Holzkohlenpulver.

Ein Häufchen eines Gemisches aus 3 Thln. gepulvertem Salpeter und 1 Thl. fein gepulverter und gesiebter Holzkohle wird auf einen Schieferstein gelegt und mit der Bunsen'schen Lampe so lange bespült, bis Entzündung eintritt. Das Gemisch brennt dann langsam und sprühend ab.

d. Ein Gemenge von Salpeter und Schwefelpulver lässt sich durch eine Flamme nur entzünden, wenn viel Schwefel zugegen ist; derselbe brennt dann ebenso langsam ab, als sei kein Salpeter zugegen, da die entwickelte Hitze nicht hinreicht, letzteren zu zerlegen.

6. Salpeter, Schwefel und Kohle.

Die unter 4 und 5 mitgetheilten Versuche sind gewissermaassen vorbereitende Experimente für die theoretischen Betrachtungen, welche man über die Zusammensetzung des Schiesspulvers und über die chemischen Prozesse bei dessen Entzündung anstellen wird.

a. Mehlpulver.

Untersuchung des Rückstandes. Man mische in der Vorlesung 75 Thle. pulverisirten Salpeter mit 12·5 Thln. Holzkohlenpulver und 12·5 Thln. Schwefelblumen (das Abwiegen kann vorher geschehen sein) gut durcheinander und entzünde das in eine Porzellanschale gebrachte Gemenge mit einem brennenden Spahn.

Es wird rasch abbrennen und einen Rückstand hinterlassen, welcher Schwefelkalium enthält, wie nach dem Auslaugen mit wenig Wasser in der filtrirten Flüssigkeit mit Bleiacetatlösung nachzuweisen ist.

b. Gekörntes Schiesspulver.

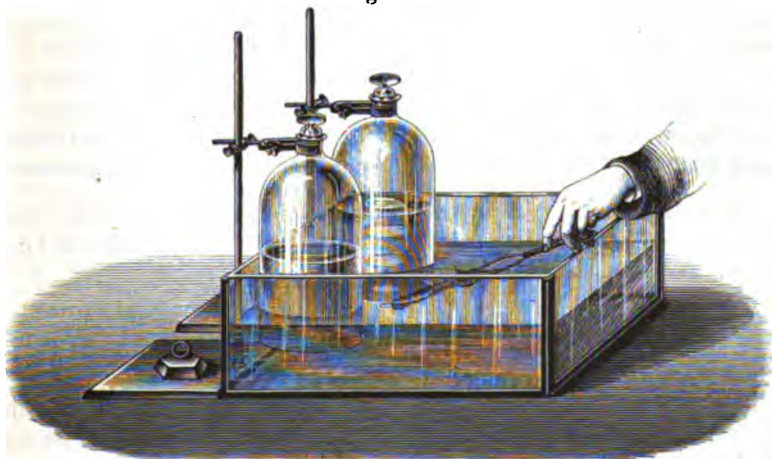
α. Die raschere Verpuffung des gekörnten Schiesspulvers im Vergleich zu dem des Mehlpulvers ist leicht zu beobachten, wenn etwa gleich grosse Häufchen dieser Substanzen nach einander auf einer Schieferplatte zur Entzündung gebracht werden.

β. Auffangen der Pulvergase.

Dieses sehr instructive Experiment über die Wirkung der Explosivstoffe wird in folgender Art ausgeführt:

Ein oder zwei Tage vor der betreffenden Vorlesung ist eine Hülse für die zu verwendende Patrone aus steifem Papier herzustellen, indem man dasselbe, nachdem seine eine Fläche mit Leim oder Gummi bestrichen ist, in einer Breite von etwa 20 cm fest um einen 1·5 bis 2 cm dicken runden Stab in vielen Lagen bis zu 5 mm Wandstärke aufwindet. Schliesslich faltet man das eine, etwas über den Stab herausreichende Ende der Rolle ein wenig in sich selbst zusammen, schlägt es nach oben hin um und bindet es durch Umwickeln mit Draht oder Bindfaden fest. Die so erhaltene Hülse wird nun mit einem innigen, mit Alkohol etwas befeuchteten Gemisch aus 30 g feingeriebenem Jagdpulver, 22·5 g Salpeter, 3·7 g Schwefelblumen und 3·7 g Holzkohlenpulver [1]) gefüllt, indem man stets nach dem Eintragen eines Theiles des ganz dicken Teiges denselben mit Hülfe eines passenden Holzstabes in die Patrone feststampft. Es ist für das Gelingen des Versuchs sehr wesentlich, dass die Patrone sehr fest gefüllt ist und nirgends lockere Stellen in der Pulvermasse bleiben, denn sonst explodirt die Patrone statt langsam abzubrennen. Ist die Füllung in der beschriebenen Weise vollendet, so legt man ein Streifchen

Fig. 267.



Zunder oben auf und bedeckt es mit etwas gewöhnlichem gekörntem Schiesspulver. So vorgerichtet wird die Patrone an einen sicheren Ort gelegt, um lufttrocken zu werden.

Es dürfte gerathen sein, noch eine zweite derartige Patrone herzustellen und als Reserve bereit zu halten.

Zum Auffangen der Pulvergase ist es empfehlenswerth, zwei recht grosse und durch eingefettete Glasstopfen oben verschlossene Glocken (Fig. 267) so neben einander in einer geräumigen, mit Glaswänden ver-

---

1) Eine nur mit geriebenem Jagdpulver gefüllte Patrone würde zu rasch abbrennen; der Zusatz des weniger feinen Mehlpulvers hat den Zweck die Verbrennung zu verlangsamen.

sehenen, pneumatischen Wanne zu befestigen, dass die Mündung der Patrone bequem unter die durch das Wasser der Wanne abgesperrten Oeffnungen der Glocken gebracht werden kann.

Ist die Wanne tief genug, so füllt man die Glocken in der Art mit Wasser, dass man sie bei offenem Tubus untertaucht, letzteren verschliesst und nun die Glocke so weit in die Höhe hebt, dass die untere Glockenöffnung sich einige Centimeter unter dem Wasserniveau der Wanne befindet. In dieser Stellung sind die Glocken gehörig durch Klemmschrauben zu befestigen, welche die Hälse umfassen. Erlaubt die geringe Tiefe der Wanne eine derartige Füllung nicht, so gebe man den Glocken sogleich die beschriebene Stellung, führe einen Kautschukschlauch, event. durch eine Glasröhre verlängert von unten durch das Wasser in die verstopften Glocken und sauge die Luft heraus. Hat man die Tubulaturen durch einen mit Hahn (event. mit Glasröhre und Kautschukschlauch nebst Quetschhahn) versehenen Kautschukstopfen verschlossen, so kann das Aufsaugen des Wassers in die Glocken auch von oben her geschehen.

Im Falle die Glocken sich gegenseitig oder die Wände der Wanne berühren sollten, ist ein Stückchen Kautschukschlauch dazwischen zu klemmen, da sonst bei den durch die Gasentwicklung verursachten heftigen Erschütterungen die Glocken zerbrechen könnten. Auch kann man sie auf eine Brücke stellen, welche jedoch sehr grosse Oeffnungen besitzen muss, da sonst viel Gas verloren geht; die Befestigung der Glocken durch Klammerstative ist aber auch in diesem Fall nicht zu unterlassen.

Vor Ausführung des Versuchs öffnet man das nächst gelegene, nach einem Hof oder Garten führende Fenster, fasst die Patrone fest mit einer Zange und entzündet den Zunderfaden an einer Flamme.

Wenn die Pulverfüllung mit Lebhaftigkeit brennt, warte man noch einen Augenblick, im Falle die Hülse bis nahe zur Mündung mit Pulver gefüllt war, damit der Satz etwas zurückbrennt und so eine vor seitlichem Wasserzutritt schützende Röhre entstanden ist, und führe dann die Patrone, ohne ihre Oeffnung den Zuhöhrern zuzuwenden, langsam in das Wasser unter die eine Glocke.

Durch die stürmische Gasentwicklung ist Letztere alsbald gefüllt, und die Patrone nun unter die zweite Glocke zu halten. Währenddessen kühlen sich die Gase in der ersten Glocke ab und ziehen sich so zusammen, dass nochmals die Patrone untergehalten werden muss, um bessere Gasfüllung zu erhalten; dasselbe ist alsdann bei der zweiten Glocke ebenfalls auszuführen. Nach vollendeter Füllung werfe man die noch fortbrennende Patrone zum Fenster hinaus, da sie nicht zu löschen ist und sehr starken Rauch verbreitet.

Die in den Glocken aufgesammelten Pulvergase sind in Folge der langsameren Verbrennung etwas anders zusammengesetzt, als die durch

Pulverexplosion erzeugten, besonders fällt ein durch die gelbe Farbe erkennbarer Gehalt an salpetrigen Dämpfen auf[1]).

Durch den Tubus der einen Glocke führt man eine an aufwärts gebogenem Drahte befestigte Wachskerze ein, welche sofort erlöscht. Die andere Glocke hebe man mit Hülfe einer ihre untere Oeffnung bedeckenden Glasplatte über die Wasserfläche empor, lasse das etwa in der Glocke enthaltene Wasser abfliessen und stelle dann sie nach Wegnahme der Glasplatte auf ein grosses, etwas Kalk- oder Barytwasser enthaltendes Becherglas. Die Kohlensäure sinkt herab und bewirkt sofort oder nach dem Umschwenken starke Trübung der Flüssigkeit.

γ. Pulverexplosion unter Wasser. Basarow empfiehlt die ausserordentliche Kraftwirkung explodirenden Schiesspulvers in den Torpedos z. B. auf folgende Weise im Kleinen zur Anschauung zu bringen.

Man stellt sich, ähnlich wie in der unten stehenden Anmerkung beschrieben ist, eine zur elektrischen Zündung vorgerichtete Patrone her, indem man aus wasserdichtem dick mit Fett bestrichenem Pergament- oder Wachspapier (mehrere Lagen übereinander) einen kleinen Cylinder rollt und ihn einerseits mit einem Stopfen verschliesst, welcher zwei durch einen feinen Platindraht leitend verbundene Kupferdrähte trägt, Fig. 268 (a. f. S.).

---

[1]) Vor einigen Jahren stellte ich auch Versuche darüber an, die Gase in einer Glocke aufzufangen, welche bei der elektrischen Entzündung des gekörnten Schiesspulvers unter Wasser entwickelt werden. Vom unteren Ende eines Reagenzröhrchens schnitt ich ein Stück ab, füllte das einem Fingerhut ähnliche Gefäss mit Schiesspulver und verschloss es mit einem Kautschukstopfen, durch welchen zwei mit Guttapercha überzogene Kupferdrähte geführt waren. Die in das Innere des Glashütchens reichenden, zuvor blankgeschabten Drahtenden standen durch einen feinen Platindraht in elektrisch leitender Verbindung. Diese Vorrichtung wurde in das Wasser einer Holzwanne getaucht, in welcher ein mit Wasser gefüllter, grosser Glastrichter (mit verstopfter Röhre) umgestülpt war und so die Rolle einer Glocke versah. Die Patrone wurde derart befestigt, dass sie sich gerade unterhalb des Glastrichters befand. Die äusseren, über den Wasserspiegel hervorragenden Enden der Drähte setzte ich in Verbindung mit einer Drahtleitung und schloss (aus sicherer Entfernung) die eingeschaltete Batterie.

Bei Anwendung von 2 g Jagdpulver wurde etwa $\frac{1}{2}$ l farbloses Gas erhalten, in welchem sich Kohlensäure und Stickstoff in der oben angegebenen Weise constatiren liessen. Bei 3 g Ladung wurde der Glastrichter sowie die eiserne Klammer, welche ihn festhielt, zertrümmert, das Wasser fontainenartig herausgeschleudert und der Wasserkübel umgeworfen. Mit 2 g Jagdpulver habe ich den Versuch indess noch mehrmals mit vollkommenem Erfolg wiederholt, möchte aber für den Fall, dass Andere ihn auszuführen beabsichtigen, rathen, lieber noch weniger Ladung zu verwenden und sich dabei des weniger rasch explodirenden groben Kanonen- oder Sprengpulvers zu bedienen. Dass die nöthige Vorsicht nicht ausser Acht gelassen werden darf, ist selbstverständlich. Merkwürdigerweise blieb das Glashütchen, in welchem das Pulver eingeschlossen war, stets unverletzt, selbst als die stärkere Ladung jene zerstörende Kraftäusserung verursachte; das Glashütchen wurde durch die Explosion unter Wasser nur von dem mit etwas Fett bestrichenen Kautschukstopfen abgestreift.

Letztere sind ausserhalb der Patrone durch einen Guttaperchaüberzug isolirt[1]). Der Platindraht muss sich etwa in der Mitte der Patrone befinden, damit die aus 3 g Pulver bestehende Ladung vollständig verbrannt und nicht theilweise unentzündet weggeschleudert wird. Nach dem Einfüllen des Schiesspulvers ist die andere Oeffnung der Patrone durch einen soliden Kork zu schliessen. Damit späterhin kein Wasser in die Patrone gelangen kann, muss die Papierrolle über den Korken mit Bindfaden oder feinem Draht festgeschnürt werden; ausserdem empfiehlt es sich, die ganze Patrone aussen tüchtig mit Talg zu überziehen.

Fig. 268.



So vorbereitet wird die Patrone bis auf den Boden eines mehrere Liter grossen starken, eisernen Mörsers versenkt, welcher mit Wasser angefüllt ist.

Die Enden der aus dem Wasser hervorragenden isolirten Drähte verbindet man hierauf durch eine genügend lange Drahtleitung mit einer ausreichend starken galvanischen Batterie. Drei Bunsen'sche Elemente mittlerer Grösse sind bei sehr dünnem Platindraht genügend. Sobald der Strom geschlossen wird, erfolgt ein dumpfer Knall und ein Wasserstrahl wird bis zur Zimmerdecke emporgeschleudert.

7. Ueber ein aus Salpeter, kohlensaurem Kalium und Schwefel bereitetes Knallpulver siehe S. 302, d.

§. 9.

Chlorsaures Kalium, $KClO_3$.

1. Darstellung durch Einleiten von Chlorgas in concentrirte Kalilauge siehe S. 213, §. 7, 1.

2. Verhalten des chlorsauren Kaliums beim Erhitzen; siehe hierüber S. 43 bis 45.

3. Chlorsaures Kalium und brennbare Körper.

a. Amorpher Phosphor entzündet sich, wenn er mit chlorsaurem Kalium gerieben wird. Die Vorsichtsmaassregeln siehe S. 322, §. 2, e.

---

[1]) Vor dem Einfüllen des Schiesspulvers hat man sich selbstverständlich zu überzeugen, ob der Platindraht beim Schliessen der zu verwendenden galvanischen Batterie auch wirklich ins Glühen kommt.

b. Schwefelblumen mit einigen Körnchen des Salzes im unglasirten Mörser gerieben, erzeugen peitschenknallähnliche Explosionen.

Eine Messerspitze eines Gemenges aus etwa gleichen Theilen Kaliumchlorat und Schwefelblumen wird in etwas Seidenpapier gehüllt und das erhaltene Päckchen auf dem Ambos kräftig mit dem Hammer geschlagen. Es erfolgt ein lauter Knall.

c. Ein Gemisch aus Kaliumchlorat und natürlichem Schwefelantimon, ebenso behandelt, entzündet sich resp. explodirt mit Leichtigkeit. Der Versuch sollte nur mit kleinen Substanzmengen ausgeführt werden, und man versäume nicht, die das Pistill fassende Hand mit einem Tuch zu umwickeln.

d. Wird gepulvertes chlorsaures Kalium in einem flachen Porzellanschälchen oder einem kleinen Becherglas in der Weise festgedrückt, dass inmitten eine kleine Vertiefung gebildet ist, und man bringt in Letztere ein Stückchen Phosphor, so verbrennt dasselbe nach dem Entzünden (mit einem langen Fidibus) äusserst heftig mit sonnenhellem Glanz.

Giesst man geschmolzenen und brennenden Schwefel tropfenweise auf das chlorsaure Kalium, so entsteht eine sehr intensive, vollkommen weisse Flamme. Letzteren Versuch empfehle ich auch an Stelle des in §. 8, 4 mitgetheilten als wohl eben so schön, aber einfacher in der Ausführung. Statt den Schwefel in einem Tiegel vorher zu schmelzen, genügt es, einen sogenannten Schwefelspahn (mit Schwefel überzogene Papier- oder Zeugstreifen) zu entzünden und über das Kaliumchlorat zu halten. Die brennend herabfallenden Tropfen bewirken dann die glänzende Lichterscheinung.

e. Sätze zu bengalischem Feuer. Die vollkommen trocknen Ingredienzien müssen zuerst einzeln fein gepulvert werden, worauf dann die Mischung auf Papierbogen mit Hülfe einer Federfahne oder bei grösseren Quantitäten in Porcellanschalen mittelst der Hände zu bewirken ist. Sobald das chlorsaure Kalium den übrigen brennbaren Stoffen zugesetzt ist, darf unter keinen Umständen starkes Reiben oder Stossen des Gemenges stattfinden, da sonst augenblickliche Entzündung des ganzen Feuerwerksatzes eintreten würde, dessen wegsprühende Theile besonders den Augen des Präparators höchst gefährlich werden können. Die fertigen Sätze presst man entweder in Hülsen aus starkem Papier, welches nicht zu rasch herunterbrennen darf, oder man schüttet ein Häufchen des Satzes auf einen Schieferstein und bewirkt die Entzündung mit Hülfe eines langen Hölzchens.

Roth.

Chlorsaures Kalium	29·7	2	1·5	6
Salpetersaures Strontium	45·7	20	9	68
Schwefel	17·2	5	—	23
Holzkohle	1·7	1	—	—
Schwefelantimon (natürliches)	5·7	2	—	—
Schellack	—	—	3	—
Kienruss	—	—	—	3

Grün.

Chlorsaures Kalium	32·7	3	1·5	6
Salpetersaures Baryum	52·3	8	9	12
Schwefel	9·8	3	—	4
Holzkohle	5·2	—	—	—
Schellack	—	—	3	—

Gelb.

Salpetersaures Kalium	62·8	31	—
Salpetersaures Natrium	9·8	48	—
Schwefel	23·6	16	16
Holzkohle	3·8	1	—
Schwefelantimon	—	4	—
Chlorsaures Kalium	—	—	61
Kohlensaures Natrium	—	—	23

Blau.

Chlorsaures Kalium	54·5	6	28
Schwefelsaures Kupferoxydammon	27·4	8	—
Holzkohle	18·1	—	—
Schellack	—	1	—
Salpetersaures Kalium	—	—	39
Schwefel	—	—	23
Bergblau (basisch kohlens. Kupfer)	—	—	10

Violett.

Salpetersaures Kalium	32	—
Chlorsaures Kalium	27	9
Kreide	20	—
Schwefel	20	6
Kienruss	1	—
Bergblau	—	1
Salpetersaures Strontium	—	4
Calomel	—	1

Weiss[1]).

	X	
Salpetersaures Kalium	60	32
Schwefelantimon	5	12
Schwefel	20	8
Mehlpulver[2])	15	—
Mennige	—	11

f. Chlorsaures Kalium und concentrirte Schwefelsäure.

α. Defonation des sich entwickelnden Chlordioxyds durch einen heissen Stab siehe S. 216, a.

β. Verbrennung von Phosphor in dem frei werdenden Chlordioxyd siehe S. 217, c.

γ. Entzündung eines Gemisches von chlorsaurem Kalium und Zucker durch Schwefelsäure siehe S. 216, b.

§. 10.

Ueberchlorsaures Kalium, $KClO_4$.

1. Bildung durch Erhitzen von chlorsaurem Kalium siehe S. 212, §. 6, 1.

2. Bildung beim Vermischen von Ueberchlorsäure mit der Lösung eines Kaliumsalzes siehe S. 213, §. 6, 4.

§. 11.

Bromsaures Kalium, $KBrO_3$.

Darstellung.

Zu ein wenig mässig concentrirter Kalilauge, welche sich in einem Kölbchen befindet, giesse man vorsichtig einige Tropfen Brom, bis die Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Unter lebhafter Reaction und starker Erhitzung bildet sich bromsaures Kalium und Bromkalium, wovon sich ersteres entweder sofort oder nach dem Abkühlen des Gefässes durch kaltes Wasser als Krystallpulver abscheidet.

---

[1]) Siehe auch bei Magnesium. — [2]) Mehlpulver ist nicht gekörntes Schiesspulver und kann durch Zerreiben des angefeuchteten, käuflichen Pulvers oder durch Mischen von 75 Thln. Salpeter, 12 Thln. Schwefelblumen und 13 Thln. Holzkohlenpulver dargestellt werden.

§. 12.

Jodsaures Kalium, KJO_3.

Beim Auflösen von gepulvertem Jod in concentrirter heisser Kalilauge bildet sich jodsaures Kalium neben Jodkalium. Ersteres scheidet sich sofort oder beim Abkühlen des Gemisches als weisses Krystallpulver aus.

§. 13.

Schwefelsaures Kalium, K_2SO_4 und $KHSO_4$.

Ein erbsengrosses Stückchen Kalium unter den nöthigen Vorsichtsmaassregeln (s. S. 446, 3, b.) auf concentrirte Schwefelsäure geworfen, verbrennt mit röthlich weisser Flamme und lebhafter Detonation.

Die Bildung von schwefelsaurem Kalium durch Neutralisation von verdünnter Kalilauge mit verdünnter Schwefelsäure kann eben so wie S. 113, 4, a. angegeben wurde, ausgeführt werden.

Geschah der Säurezusatz aus einer Bürette, so lese man die gebrauchte Menge ab und füge noch einmal soviel Säure zu, um hierdurch die Bildung des sauren Sulfats zu demonstriren.

§. 14.

Kieselsaures Kalium, Kaliwasserglas.

Die Reactionen dieser Verbindung siehe bei Silicium, S. 371, §. 1, 1 und 3.

§. 15.

Kohlensaures Kalium, K_2CO_3.

1. Bildungsweisen.

a. Bildung beim Glühen der Kaliumsalze organischer Säuren.

Gepulverter Weinstein wird in einem horizontal gehaltenen, trocknen Reagenzrohr zum Glühen erhitzt, wobei er unter Entwicklung theeriger Dämpfe verkohlt. Das Röhrchen taucht man dann noch heiss in ein etwas Wasser enthaltendes Becherglas, filtrirt ein wenig der stark alkalisch gewordenen Flüssigkeit von der Kohle und den Glassplittern ab

und zeigt, dass bei Zusatz von verdünnter Säure Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht.

b. Bildung von kohlensaurem Kalium beim Verpuffen von Weinstein mit Salpeter.

Ein Gemenge von 3 Thln. Weinstein und 1 Thl. Salpeter wird in kleinen Portionen in eine glühende Platinschale eingetragen, die schwarze Masse dann mit Wasser ausgezogen und wie bei a angegeben geprüft.

2. Alkalische Reaction.

Rothes Lakmuspapier wird durch die Lösung von kohlensaurem Kalium gebläut, Curcumapapier gebräunt.

3. Verhalten zu Säuren und den löslichen Salzen vieler Metalle.

a. Säuren treiben die Kohlensäure aus; in geringer Menge zugesetzt erzeugen sie saures kohlensaures Kalium, welches erst beim Kochen seiner Lösung unter Kohlensäureaustritt in normales Salz übergeht.

b. Aus den Lösungen von schwefelsaurem Kupfer, Eisenoxydul, Manganoxydul, oder von salpetersaurem Blei, von Chlorbarium etc. scheiden sich auf Zusatz von gelöstem kohlensaurem Kalium die entsprechenden Carbonate als unlösliche Niederschläge aus.

4. Gehaltsbestimmung der Pottasche an kohlensaurem Kalium.

Durch Alkalimetrie.

Man löse 5 g geglühte rohe Pottasche, welche sich abgewogen in einem verkorkten Röhrchen befindet, in einem Becherglase auf, färbe die Flüssigkeit durch einige Tropfen Lakmustinktur blau und stelle das Gefäss auf Drahtnetz über die Gaslampe. Aus einer Bürette ist nun allmälig und unter Umrühren soviel der früher dargestellten titrirten Schwefelsäure (s. S. 448) zuzufügen, bis die schliesslich kochende Flüssigkeit ihre Farbe gerade in Gelbroth umändert. Je 10 cbcm der verbrauchten Säure entsprechen 1·3 g kohlensaurem Kalium. Durch eine weitere Proportion berechne man den Procentgehalt der angewandten Pottasche an kohlensaurem Kalium.

Diese Titration ist sehr rasch ausgeführt und giebt den Zuhörern einen Begriff vom Wesen der Maassanalyse.

5. Hinsichtlich der übrigen wichtigeren Oxysalze des Kaliums sehe man die bei den betreffenden Säuren angegebenen Versuche, sowie diejenigen Paragraphen, welche von der Bildung und den Eigenschaften der Salze jener Säuren im Allgemeinen handeln.

§. 16.

Reactionen der Kaliumsalze.

Platinchlorid fällt aus concentrirten Lösungen der Kaliumsalze (z. B. aus Chlorkaliumlösung) Kaliumplatinchlorid als schweren, gelben Niederschlag.

Weinsteinsäure (die Lösung derselben muss frisch bereitet und nicht zu verdünnt sein) zu der Lösung eines Kaliumsalzes gesetzt, giebt sofort oder nach kräftigem Schütteln einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Weinstein.

Ueberchlorsäure erzeugt in nicht zu verdünnten Kaliumsalzlösungen einen weissen, krystallinischen Niederschlag von überchlorsaurem Kalium.

Flammenreaction. Die Oese eines Platindrahtes wird mit gepulvertem reinem (natriumfreiem!) Salpeter beladen und in die blaue Flamme einer Bunsen'schen Lampe gehalten. Es entsteht intensiv blauviolette Flammenfärbung [1]).

Cäsium und Rubidium.

Hinsichtlich der Verbindungen dieser seltenen Elemente wird man vielleicht die Fällung ihrer Lösungen durch Platinchlorid und Weinsteinsäure ausführen, um das den Kaliumsalzen ähnliche chemische Verhalten zu documentiren. Auch die violette Flammenfärbung kann in dieser Beziehung zur Charakteristik dienen.

Natrium.

§. 1.

Eigenschaften des Metalls.

1. Der Metallglanz, welchen eine frische Schnittfläche des Natriums zeigt, verschwindet alsbald, selbst unter Steinöl. Nach R. Bött-

[1]) Hinsichtlich des Verdeckens dieser Reaction durch die von anwesenden Natriumverbindungen bewirkte Färbung und bezüglich der Mittel, diesen Umstand zu vermeiden, siehe bei: Reactionen der Natriumsalze.

ger behält das Metall seinen Glanz länger unverändert, wenn es in folgender Weise behandelt wird.

Von der Rinde befreite Natriumstücke werden in eine mit absolutem Alkohol gefüllte Schale gebracht, wobei das Metall unter theilweiser Auflösung auf dem Alkohol rotirt. Ist eine vollkommen glänzende Oberfläche entstanden, so bringt man das Natrium mit Hülfe eines Löffels rasch in eine reinen Petroleumäther enthaltende Schale, und hierauf, nachdem der anhängende Alkohol abgespült ist, in das Aufbewahrungsgefäss, welches eine gesättigte Lösung von chemisch reinem Naphtalin in reinem Petroleumäther enthält. In dieser Flüssigkeit behält das Natrium viel länger als in Steinöl seinen Metallglanz.

Um in der Vorlesung vollkommen silberglänzendes Natrium vorzeigen zu können [1]), schmilzt man das Metall in einer mit Wasserstoff gefüllten zugeschmolzenen Glasröhre. Ein Rohr vom Kaliber weiter Verbrennungsröhren wird einerseits zu einer offenen Spitze ausgezogen, worauf man ganz von der Rinde befreite und wohl getrocknete Natriumstücke in dasselbe einfüllt und dann auch das andere Ende der Röhre zur offenen Spitze auszieht.

Durch die eine Oeffnung lässt man nun getrocknetes Wasserstoffgas einströmen bis die Luft sicher ausgetrieben ist und schmilzt dann das freie Röhrenende zu, während im selben Augenblick ein Gehülfe den Hahn des Wasserstoffbehälters schliesst. Dann wird auch das dem Letzteren zugewandte Röhrenende durch Abschmelzen der verjüngten Röhre geschlossen.

Nach dem Erkalten des Glases taucht man die Röhre in ein über 100° erhitztes Oelbad und kehrt das Rohr langsam um, sobald das Natrium geschmolzen ist. Dabei fliesst das Metall frei von den Oxydhäuten gegen das andere Röhrenende herab und zeigt prächtigen Silberglanz, welcher nicht wieder verschwindet.

Natriummetall ist stets unter Steinöl oder der erwähnten Naphtalinlösung aufzubewahren; es lässt sich leicht mit dem Messer schneiden und erfordert bei seiner Handhabung keine besondere Vorsicht, nur darf die das Metall berührende Hand nicht feucht sein.

Natriumamalgam wird erhalten, indem man zu etwas Quecksilber, welches sich in einem Porzellanmörser befindet, ein kleines von Rinde befreites und gut abgetrocknetes Natriumstückchen bringt und dieses mit dem Pistill in das Quecksilber presst. Hierbei findet mit schwacher Verpuffung begleitete partielle Entzündung des Natriums statt, weshalb es gerathen ist, die das Pistill führende Hand mit einem Tuch zu umwinden. Da die aufsteigenden Dämpfe quecksilberhaltig sind, so hüte man sich sie einzuathmen.

Sollen grössere Mengen des Amalgams hergestellt werden, so bedecke man den Mörser mit einer Pappdeckelscheibe, durch deren Mitte der

---

1) Auch Kalium lässt sich in analoger Weise conserviren.

Pistillstiel hervorragt und führe das Zusammenreiben der abgewogenen Metalle in einem gut ziehenden Abzugsschranke aus; oder man erhitzt das Quecksilber unter flüssigem Paraffin und fügt allmälig das Natrium zu. Nach beendeter Reaction giesst man den grössten Theil des Paraffins oben ab und entfernt das übrige Paraffin mit dem Messer vom erstarrten Amalgam eventuell unter Zuhülfenahme von Petroleumäther.

Bei sehr wenig Natrium ist das Amalgam flüssig oder teigig (1 Thl. Natrium auf 60 Thle. Quecksilber), doch genügt schon eine verhältnissmässig geringe Menge des Natriums zur Erzeugung eines festen, silberweissen Amalgams; z. B. 1 Thl. Natrium auf 30 Thle. Quecksilber.

Das Natriumamalgam muss in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Es zersetzt das Wasser und verdünnte Säuren unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung.

2. Verwandtschaft zu Sauerstoff[1]).

a. Natrium verbrennt beim Erhitzen an der Luft. Ein bohnengrosses Natriumstückchen wird auf eine mit Vertiefung versehene Holzkohle gelegt und durch die Bunsen'sche Flamme bis zur Entzündung erhitzt.

Nunmehr brennt das Metall von selbst fort und bildet eine intensiv gelbe Flamme, welcher weisser Rauch entsteigt. Letzterer condensirt sich an einer dicht über die Flamme gehaltenen, geschwärzten Metallplatte zu einem weissen Beschlag (Natriumoxyd).

b. Zersetzung des Wassers durch Natrium.

Ein mit Fliesspapier abgetrocknetes Natriumstückchen von der Grösse einer Erbse wird auf Wasser geworfen, welches sich in einem Becherglas befindet. Das Metall schmilzt und rotirt auf demselben umher ohne sich (in der Regel) zu entzünden. Noch vor dem Aufhören der Reaction bedecke man das Becherglas mit einer Glasplatte, damit die schliesslich wegspritzenden Natronstückchen keinen Schaden anrichten. Das Wasser reagirt in Folge des Gehalts an Natriumhydroxyd alkalisch. Siehe auch S. 446, ferner S. 61, 62 u. 63.

Dass die Entzündung desshalb nicht eintritt, weil die producirte Wärme unzureichend ist, um das sich durch die rasche Bewegung stets abkühlende Natrium auf die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs zu erhitzen, beweist man dadurch, dass sofort Entzündung eintritt, wenn das Natriumstückchen auf einen Fliesspapierstreifen gelegt wird, welcher auf Wasser schwimmt. Auch auf dickem Kleister findet sofortige Entflammung statt. Dasselbe geschieht stets, wenn das Metall auf heisses Wasser geworfen wird und (wie ich gefunden habe) sehr häufig auch auf einer Unterlage von Eis.

---

[1]) Hier sei bemerkt, dass eine frische Schnittfläche des Natriums im Dunkeln phosphorartig leuchtet, ebenso auch beim Rotiren auf Wasser; indess kann diese Erscheinung nicht einem grösseren Auditorium sichtbar gemacht werden.

§. 2.

Natriumoxyd, Na_2O.

Natrium verbrennt bei starkem Erhitzen in Sauerstoff oder in der Luft mit gelber Flamme, und entsendet dabei einen weissen aus Oxyd bestehenden Rauch, siehe v. S. 2. a.

§. 3.

Natriumhydroxyd, NaHO.

1. **Bildung aus Natrium und Wasser.** Siehe v. S. 2, b.

2. **Darstellung von Natronlauge aus kohlensaurem Natrium und Calciumhydroxyd.**

Die Ausführung dieser Operation geschieht ganz analog der Bereitung von Kalilauge, S. 447, §. 3, 2. Angewandt werden 3 Thle. krystallisirte Soda, 18 Thle. Wasser und 1 Thl. trockner gelöschter Kalk.

3. **Die Gehaltsbestimmung der Natronlauge**

ist in gleicher Weise, wie S. 448 resp. 463 angegeben wurde, vorzunehmen.

Selbstverständlich wird man diese Operation nicht ausführen, wenn sie bei Kalilauge bereits Anwendung fand.

§. 4.

Chlornatrium, NaCl.

1. **Bildungsweisen.**

a. **Aus Natrium und Chlor.**

Dieser Versuch ist S. 181 und 182 beschrieben.

b. **Aus Natrium und Chlorwasserstoff.**

α. Die **Verbrennung erhitzten Natriums in Chlorwasserstoffgas** empfehle ich in folgender Weise auszuführen.

Ein bohnengrosses Natriumstück wird in eine Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glas gebracht und dann durch dieselbe Chlorwasserstoffgas in kräftigem Strom geleitet.

Das Metall überzieht sich äusserlich mit einer Kochsalzschicht, welche die weitere Reaction verhindert. Erhitzt man es hierauf kräftig durch

eine untergestellte Gasflamme, so findet Entzündung statt und unter intensiv gelber Lichtentwicklung wird bei fortgesetztem Erhitzen Wasserstoffgas in solcher Menge aus dem Chlorwasserstoff freigemacht, dass man den die Kugelröhre verlassenden Gasstrom anzünden kann.

Wurde, wie bei Fig. 125, S. 182, eine zur Aufsammlung des Kochsalzes dienende kleine Vorlage mit der Kugelröhre verbunden, so ist die Gasableitungsröhre durch ein kurzes Verticalrohr zu ersetzen, an dessen Oeffnung man das Wasserstoffgas entzündet. (Ueber der Röhrenöffnung kann zur Entfernung der Dämpfe das Abzugsrohr Fig. 5 [S. 8] aufgestellt werden.)

β. Aus Natriumamalgam und Chlorwasserstoffgas.

Dieser Versuch wurde S. 104, 4, b, β, beschrieben.

c. Aus Natronlauge und Chlorwasserstoff.

Concentrirte Natronlauge in nicht zu grosser Menge wird in einem Glaskolben mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure vermischt. Die eintretende Erhitzung ist nicht sehr heftig und es scheidet sich sofort ein Theil des entstandenen Chlornatriums als weisses Krystallpulver aus.

§. 5.

Bromnatrium, NaBr.

Natrium und Brom.

Während Kalium bei Berührung mit Brom heftige Detonation und Feuererscheinung bewirkt, wird Natrium von (trocknem) Brom fast gar nicht angegriffen und lässt sich in Letzterem jahrelang aufbewahren.

§. 6.

Sulfide des Natriums.

1. Bildung aus Natrium und Schwefel.

Ein Natriumstückchen, höchstens so gross wie eine Erbse, wird nebst einem kleinen Schwefelstückchen in einer mit der Zange gehaltenen, trocknen, starkwandigen Reagenzröhre erhitzt. Die Vereinigung findet unter Erglühen und theilweisem Hinausspritzen des Röhreninhaltes statt.

2. Aus Natrium und Schwefelwasserstoff.

Wird ein bohnengrosses Natriumstück in einer von Schwefelwasserstoff durchströmten, schwer schmelzbaren Kugelröhre stark erhitzt, so tritt

zunächst Glüherscheinung ein und bei starkem Gasstrom verbrennt das Natrium mit sehr heller gelber Flamme.

Das die Kugelröhre verlassende Gas ist in eine mit Natronlauge gefüllte Flasche zu leiten, welche über der Abzugsöffnung im Experimentirtisch aufgestellt wird. In der Kugelröhre bleibt Schwefelnatrium als geschmolzene, gelbbraune Masse zurück.

3. Aus Natronlauge und Schwefelwasserstoff.

Eine enghalsige Flasche oder ein Cylinder wird vor der Vorlesung über Kochsalzlösung mit Schwefelwasserstoffgas gefüllt. Giesst man nun Natronlauge in das alsbald wieder zu verstopfende Gefäss und schüttelt tüchtig, so entsteht in Folge der Absorption ein gasverdünnter Raum in demselben und veranlasst, dass beim nachherigen Oeffnen des Gefässes unter Wasser letzteres mit Heftigkeit in das Vacuum hineinstürzt; siehe auch S. 296, e.

4. Durch Reduction von Natriumsulfat, siehe S. 280, 4, b, α.

5. Bildung von Polysulfiden durch Auflösen von Schwefel in der Lösung des Monosulfids. Siehe bei Kalium, S. 451, §. 7, 2.

6. Bildung von Natriumschwefelleber

aus Natriumhydroxyd oder -carbonat durch Schmelzen oder aus Natronlauge durch Kochen mit Schwefel. Die Operationen werden analog, wie bei Kaliumsulfiden etc. beschrieben wurde, ausgeführt.

§. 7.

Unterchlorigsaures Natrium, NaClO.

Herstellung der sogenannten Chlornatronlauge (Eau de Javelle).

Entweder leitet man Chlor in Natronlauge oder Sodalösung, oder man fällt eine kalt bereitete Chlorkalklösung mit Natriumcarbonat und filtrirt.

Die bleichende Wirkung der Chlornatronlauge lässt sich dadurch zeigen, dass man einige Tropfen derselben zu etwas angesäuerter Indigolösung giesst.

§. 8.

Schwefelsaures Natrium, Na_2SO_4.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Natrium und Schwefelsäure.

Wird ein erbsengrosses, mit Fliesspapier gut abgetrocknetes Natriumstückchen unter den S. 446, 3, b. angegebenen Vorsichtsmaassregeln auf concentrirte Schwefelsäure geworfen, so entzündet es sich und brennt mit gelber Flamme; schliesslich findet meist eine viel heftigere Explosion statt, als dieses bei dem analogen Versuche mit anderen Säuren oder mit Wasser der Fall ist.

b. Aus Natronlauge und Schwefelsäure.

Zu ganz wenig (etwa 1 cbcm) starker Natronlauge (36° B.), welche sich in einem mit Tuch umhüllten Reagenzrohr befindet, bringt man mit Hülfe einer als Pipette dienenden Glasröhre nach einander einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Unter lebhaftem Geprassel findet die Reaction statt, welche durch gelindes Rütteln noch befördert wird. Sofort scheidet sich das gebildete Sulfat als weisses Krystallmehl aus.

c. Aus Chlornatrium und Schwefelsäure.

Kochsalz wird mit etwas concentrirter Schwefelsäure übergossen. Die starke Entwicklung von Chlorwasserstoffgas (blaues Lakmuspapier röthend) verursacht lebhaftes Aufschäumen.

d. Aus Natronsalpeter und Schwefelsäure.

Analog dem vorigen Versuch (c) auszuführen. Beim Erwärmen entwickeln sich gelbliche Salpetersäuredämpfe.

e. Aus Chlornatrium und schwefelsaurem Magnesium.

Kalt gesättigte Lösungen der beiden Salze werden etwa zu gleichen Volumina in einem Kölbchen vermischt und letzteres dann in eine Kältemischung aus Schnee oder gestossenem Eis und Kochsalz gestellt. Die Temperatur muss etwas kälter als 0° sein (etwa — 3°). Es scheiden sich dann nach wenigen Augenblicken in der Flüssigkeit federartige Krystalle von schwefelsaurem Natrium ab.

2. Eigenschaften des schwefelsauren Natriums.

a. Die leichte Bildung übersättigter Lösungen zeigt man am einfachsten in der S. 137, d, beschriebenen Weise.

§. 9.

Unterschwefligsaures Natrium, $Na_2S_2O_3$.

1. Bildungsweisen

dieses Salzes, des wichtigsten der unterschwefligen Säure, siehe bei letzterer, S. 263.

2. Eigenschaften und Reactionen des Salzes.

a. Unterschwefligsaures Natrium ist besonders geeignet das Entstehen und Verhalten übersättigter Lösungen zu zeigen. Man verfährt wie S. 137, d. angegeben wurde.

b. Eine wichtige Anwendung des Natriumhyposulfits in der Technik als sogenanntes Antichlor stützt sich auf das Verhalten des Salzes gegen freies Chlor oder unterchlorigsaure Salze. Reines (besonders von Sulfat freies) Hyposulfit wird in ziemlich viel Wasser gelöst und Chlorbaryumlösung zugefügt; es entsteht hierbei keine Fällung. Giesst man jedoch einen Tropfen Chlorwasser oder Chlorkalklösung zu der klaren Flüssigkeit, so scheidet sich sofort Baryumsulfat als weisser Niederschlag aus.

c. Die hervorragende Rolle, welche das unterschwefligsaure Natrium in der Photographie spielt, beruht auf der Löslichkeit des vom Licht noch nicht veränderten Chlorsilbers etc. in der Lösung des Hyposulfits. Man bereitet ein wenig Chlorsilber aus Silbernitrat und überschüssiger Kochsalzlösung, giesst nach dem Umschütteln die fast klare Flüssigkeit oben ab, und fügt eine ziemlich concentrirte Lösung von Natriumhyposulfit hinzu. Nach einigen Augenblicken wird sich das Chlorsilber gelöst haben, was durch Schütteln, nicht aber durch Erwärmen befördert werden kann.

§. 10.

Borax, $B_4O_7Na_2 + 10 H_2O$.

1. Wassergehalt des Borax.

Auf einem grossen Platinblech oder in einer flachen Platinschale erhitze man einen nussgrossen Boraxkrystall über der directen Gasflamme. Unter Dampfentwicklung bläht sich das im Krystallwasser schmelzende Salz sehr stark auf, trocknet wieder und schmilzt schliesslich, wenn die Hitze hinreicht, abermals, dann aber zu einer glasigen Masse.

2. Die Fähigkeit des wasserfreien geschmolzenen Salzes, viele Metalloxyde zu lösen und gefärbte Gläser zu bilden, zeigt man am besten

durch Herstellen einer Boraxperle am Platindraht vor dem Löthrohr (resp. im Schmelzraum der Bunsen'schen Flamme, dann ist aber ein sehr feiner Draht zu verwenden), und nachheriges Bestäuben der wasserhellen Perle mit einer Kupfer-, Mangan-, Kobalt- etc. -verbindung und abermaliges Umschmelzen.

Derartige gefärbte Perlen sind auch im voraus anzufertigen und unter den Zuhörern in Circulation zu setzen.

§. 11.

Kieselsaures Natrium, Natronwasserglas.

Die Reactionen dieser Verbindung siehe bei Silicium, S. 371 u. 372.

§. 12.

Kohlensaures Natrium.

Neutrales Carbonat, Na_2CO_3.

Bildungsweisen und Gewinnungsmethoden.

α. Aus Natronlauge und Kohlensäure siehe S. 398.

β. Sodabildung nach Le Blanc's Process.

Um diesen wichtigen Process auch in der Vorlesung experimentell ausführen zu können, empfehle ich etwa zwei Messerspitzen voll trocknes Sulfat mit ebensoviel Holzkohlen- und halb soviel Kreidepulver in einem Mörser zusammen zu reiben und von dem Gemisch eine Messerspitze voll auf Holzkohle, welche mit einer Vertiefung versehen ist, durch die Gebläseflamme einige Augenblicke möglichst stark zu erhitzen; hierbei findet partielle Schmelzung oder Sinterung der Masse statt. Letztere wird alsdann nach Entfernung der Flamme mit einem Messer von der Kohle abgehoben und nach dem Zerdrücken in einem Reagenzröhrchen mit wenig Wasser ausgekocht. Die durch Abgiessen vom ungelösten Salze abgegossene Flüssigkeit besitzt eine grünliche Farbe (von gelöstem Schwefeleisen), reagirt auf rothes Lakmuspapier stark alkalisch und braust lebhaft auf Zusatz einer nicht zu verdünnten Säure (der entweichenden Kohlensäure ist etwas Schwefelwasserstoffgas beigemengt).

γ. Sodabildung nach dem sogenannten Ammoniakprocess.

In eine kalte concentrirte Lösung des käuflichen Ammoniumcarbonats wird vor der betreffenden Vorlesung einige Zeit gewaschene Kohlensäure eingeleitet, um Hydrocarbonat (Bicarbonat) herzustellen. Sollten sich Krystalle abscheiden, so ist etwas Wasser beizufügen und

der Kohlensäurezufluss einzustellen. Ausserdem wird eine kalt gesättige Kochsalzlösung bereit gehalten.

Zur Ausführung des Versuchs vermischt man annähernd gleiche Volumina der Lösungen in einem Kölbchen, schüttelt tüchtig um und leitet im Falle nicht alsbald Krystallausscheidung erfolgt, Kohlensäure in die Flüssigkeit und schüttelt dann abermals. Nach kurzer Zeit entsteht ein sehr starker Krystallniederschlag. Das so erhaltene Natriumhydrocarbonat kann durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt werden; es geht durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Carbonat über.

Mehr dem in Fabriken angewandten Verfahren ist folgender von Hallock neuerdings angegebene Apparat angepasst.

Mehrere kreisförmige Drahtnetze werden in der Art wie es die Fig. 269 zeigt, in einen 25 bis 30 cm hohen Glasthurm geschoben, worin

Fig. 269.



sie durch ihre eigene Federkraft festhaften. In den Glasthurm, welcher mit kalter gesättigter Kochsalzlösung gefüllt wird, lässt man gleichzeitig von oben in den oberen Theil der Flüssigkeit Ammoniakgas und durch die untere Tubulatur Kohlensäure eintreten. Der Kohlensäurestrom soll möglichst rasch sein, wobei sich die an den Drahtnetzen anstossenden Gasblasen vertheilen und leichter absorbirt werden. Die Trichterröhre im Entwicklungsgefäss muss eine genügende Höhe besitzen, des zu überwindenden Druckes halber. Das Ammoniakgas wird am bequemsten aus concentrirtem Salmiakgeist durch Erwärmen gewonnen. Die Luft, sowie überflüssiges Gas tritt oben aus dem Tubulus des Glasthurms durch eine gebogene Glasröhre in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, damit etwa unabsorbirt austretendes Ammoniak die Luft nicht verdirbt. Bei richtig geleiteter Operation reagirt das vorgelegte Wasser am Ende des Versuches nicht merklich alkalisch. Nach etwa zwei Minuten trübt sich die Flüssigkeit im Glasthurm und nimmt bald ein milchweisses Aussehen an. Nun unterbricht man die Gaszuleitung und lässt das Bicarbonat sich auf

den Drahtnetzen sammeln. Das Product erscheint anfangs sehr voluminös, indess ist die Ausbeute doch nur gering.

§. 13.

Reactionen der Natriumsalze.

Platinchlorid erzeugt in der Lösung der neutral oder sauer reagirenden Natriumsalze, z. B. des Chlornatriums, keinen Niederschlag.

Weinsteinsäure verursacht gleichfalls keinerlei Fällung.

Antimonsaures Kalium, dessen Lösung zu derjenigen eines neutralen Natriumsalzes gefügt wird, gibt sofort oder nach dem Reiben der Gefässwände mittelst eines Glasstabes einen weissen, sandig krystallinischen Niederschlag.

Die Flammenfärbung ist das charakteristischste Kennzeichen der Natriumverbindungen.

Etwas zerriebenes Kochsalz wird am Oehr des Platindrahts in die Flamme der Bunsen'schen Lampe eingeführt. Zur Gelbfärbung der Flamme genügen äusserst geringe Mengen von Natriumverbindungen; so bewirkt das Abbrennen von Natriummetall auf Wasser mit Hülfe eines aufgelegten Papierblattes (siehe S. 466, §. 1, b.), dass stundenlang sämmtliche Gasflammen des Saales eine gelbe Farbe zeigen.

Auch der gewöhnliche Staub ist kochsalzhaltig, wie man durch Beklopfen des neben die Flamme gehaltenen Rockärmels beweisen kann.

Für die durch Natriumverbindungen gefärbte Flamme ist es charakteristisch, dass ein durch sie beleuchteter, also dicht neben die Flamme gehaltener Krystall von dichromsaurem Kalium farblos und ein mit Quecksilberjodid bestrichenes Papier gelblich weiss erscheint. Bei Tagesbeleuchtung im Hörsaal können diese Versuche dem Auditorium mit Hülfe eines Kastens sichtbar gemacht werden, welcher von dem gefärbten Object das Tageslicht zum grossen Theil abhält.

Fig. 270.



Fig. 270 zeigt die von mir angewandte Vorrichtung. Sie besteht aus einem innen geschwärzten Kasten von Weissblech, (die Dimensionen des Kastens mögen etwa die folgenden sein: $ab = 12$ cm, $ac = 20$ cm und $ad = 15$ cm), welcher in der Mitte der kleineren Seitenflächen kreisförmige Ausschnitte besitzt. Der einen Oeffnung giebt man nur 1·5 cm Durchmesser; sie dient dazu,

den Brenner einer Bunsen'schen Lampe so weit einzulassen, dass der Kasten auf dem dreiarmigen Stern der Lampe ruht; um die Vorrichtung vor dem Umfallen zu schützen, ist der Kasten noch durch einen Dreifuss oder den Ring eines Stativs gehalten. Der oberen, für den Abzug der Verbrennungsgase bestimmten Oeffnung kann etwa 3 cm Durchmesser gegeben werden. Die eine der längeren Seitenflächen des Kastens ist gleichfalls durchbohrt und zwar in solcher Höhe, dass der mit Hülfe eines Korks in der Oeffnung befestigte Platindraht, Fig. 255, S. 416, ein wenig unter der Mitte in die Flamme reicht.

Der Kasten besitzt keinen Boden und es ist somit möglich die Rückwand, d. i. die Innenfläche des Deckels, von aussen wahrzunehmen. Diese Fläche beklebt man mit Papier, welches mit einem aus Quecksilberjodid und etwas Gummi-arabicumlösung hergestellten rothen Brei bestrichen ist.

Zur Ausführung des Versuchs zündet man die Lampe an, zeigt den Zuhörern die rothe Innenfläche des Deckels, indem man diesen abnimmt oder mit Hülfe der durch Abschliessen der Luftöffnungen leuchtend gemachten Lampe erhellt. Dann ist die blaue Flamme wiederherzustellen und der mit decrepitirtem Kochsalz beladene Platindraht in dieselbe einzuführen. Wird nun die Oeffnung des Kastens den Zuhörern zugewendet, so können diese auch aus grosser Entfernung deutlich beobachten, dass die vorher rothe Fläche bei der Beleuchtung durch das monochromatische Natriumlicht blassgelb erscheint.

Die Natriumfärbung wird durch anwesende Kaliumverbindungen nicht verdeckt. Etwas Natriumkaliumcarbonat, wie solches zum Aufschliessen von Silicaten Anwendung findet, wird am Platindraht in die blaue Gasflamme eingeführt; man beobachtet nur die gelbe Natriumfärbung.

Um auch trotz dieser verdeckenden Gelbfärbung die Anwesenheit des Kaliums nachweisen zu können, halte man soviel über einander gelegte blaue Glasscheiben vor eine nur durch reines Chlornatrium gefärbte Flamme [1]), bis deren Farbe für die durch das blaue Glas sehenden Personen unkenntlich wird. Dann vertauscht man den nur mit Kochsalz beladenen Platindraht mit einem anderen, welcher in ein Gemenge von Natrium- und Kaliumsalz, z. B. Natriumkaliumcarbonat getaucht ist. Nun erscheint sofort die Flamme violett-roth gefärbt, da die gelben Strahlen von dem blauen Glas zurückgehalten werden. Der Versuch lässt sich bei nicht allzuhellem Tageslicht ganz gut in der angegebenen, einfachen Weise objectiv darstellen; doch ist es vortheilhafter, sich des oben beschriebenen Kastens zu bedienen.

Auf Spectralanalyse Bezügliches siehe S. 414.

[1]) D. h. zwischen das Auditorium und die Flamme.

Ammoniumverbindungen.

§. 1.

Bildung von Ammoniumsalzen.

1. Aus Ammoniak und Säuren.

a. Ammoniak und Chlorwasserstoff.

α. Ein Glascylinder wird in der Fig. 38, S. 67 dargestellten Weise mit Ammoniakgas gefüllt und, mit eingefetteter Glasplatte verschlossen, in umgekehrter Stellung aufbewahrt. Andererseits ist ein gleich grosser Cylinder in der Fig. 122 S. 179 gezeichneten Art mit Chlorwasserstoffgas zu füllen und gleichfalls, jedoch in aufrechter Stellung mit eingefetteter Glasplatte bedeckt, bereit zu halten.

Zur Ausführung des Versuchs stellt man den Ammoniakcylinder mit der Oeffnung nach unten auf den mit Chlorwasserstoff gefüllten, zieht die beiden dazwischen liegenden Glasplatten heraus und kehrt die Cylinder um, ohne deren Mündungen von einander zu trennen. Beim Vermischen der beiden Gase entstehen sofort dichte weisse Dämpfe, welche sich als feste Salzkruste an die Wände der Cylinder ansetzen.

β. In anderer, vielleicht vorzuziehender Weise kann der Versuch folgendermaassen angestellt werden.

Im Kolben *A*, Fig. 271, wird durch Erhitzen von concentrirter Salzsäure Chlorwasserstoffgas entwickelt, welches zunächst den Trockenthurm *a*, der mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke enthält, zu passiren hat. Von hier gelangt das Gas durch eine weite Röhre in die mehrere Liter fassende Glaskugel *C*.

Im Kolben *B* wird gleichzeitig concentrirter Salmiakgeist erwärmt und das entweichende Gas nach dem Passiren des mit Aetzkalkstücken gefüllten Trockenthurms *b* ebenfalls durch eine weite Röhre nach *C* geleitet.

Hier treffen also fortwährend beide Gasarten zusammen (der Kolben mit Salzsäure ist stärker zu erhitzen als die Ammoniakflüssigkeit) und unter Temperaturerhöhung entstehen dichte Salmiaknebel, welche sich condensiren und die Innenwand der Kugel (vorzugsweise am Boden) schon nach einer Minute mit einer dichten weissen Kruste überziehen. Die verdrängte Luft, sowie nicht verdichtete Gase und Dämpfe werden durch den dritten Tubulus der Kugel mittelst einer weiten Röhrenleitung in den Abzug geführt.

Wollte man den Versuch länger als etwa fünf Minuten fortsetzen, wozu indess kaum Veranlassung vorliegt, so ist es nöthig für continuirliche Abkühlung der Kugel *C* Sorge zu tragen, indem man diese über einer Schale auf Dreifuss ruhen lässt oder sie nach Art des Versuchs, Fig. 116, S. 172, in einen grossen Trichter stellt und von oben her einen langsamen Strahl kalten Wassers auffliessen lässt.



Fig. 271.

Selbstverständlich kann die dreifach tubulirte Kugel auch durch einen Ballon wie bei Fig. 116 ersetzt werden, wobei der den Hals verschliessende Kork dann die drei Glasröhren zu umfassen hätte.

γ. Soll nur in einfacher Weise die Bildung dichter Salmiaknebel gezeigt werden, so erhitze man zwei Reagenzröhrchen, von welchen das eine concentrirten Salmiakgeist, das andere concentrirte Salzsäure enthält und halte die Gefässmündungen gegen einander.

b. Dass auch andere Säuren sich mit Ammoniak direct zu Ammoniumsalzen vereinigen, könnte durch Neutralisation von verdünntem Salmiakgeist mit einer verdünnten Säure nachgewiesen werden.

2. Durch Reduction und Hydrirung von Salpetersäure.

In einer kleinen Gasentwicklungsflasche übergiesst man Zinkspähne oder -granalien mit verdünnter Schwefelsäure und führt das entweichende Gas in Wasser, um die Gasentwicklung an den aufsteigenden Blasen

wahrnehmen zu können. Ist die Gasentwicklung recht lebhaft geworden, so wird etwas concentrirte Salpeterlösung durch die Trichterröhre in die Entwicklungsflasche gebracht und eventuell mit etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure nachgespült. Alsbald hört das Aufschäumen im Entwicklungsgefäss und das Entweichen von Gasblasen fast vollständig auf, da der freiwerdende Wasserstoff für die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniumsalz verbraucht wird.

3. Bildung von Ammoniumnitrit siehe S. 170, 171 u. 172.

Bezüglich der directen Bildung von Ammoniakgas siehe S. 151 u. f.

§. 2.

Ammoniumamalgam, sog.

1. Aus Chlorammonium und Natriumamalgam.

Um Letzteres darzustellen fügt man zu Quecksilber, welches sich in einem Porcellanmörser befindet, kleine, gut abgetrocknete Natriumstückchen und reibt diese mit Hülfe eines Pistills mit dem Quecksilber zusammen, bis die Vereinigung unter Feuererscheinung erfolgt ist. Zweckmässiger Weise schiebt man den Stiel des Pistills durch eine Scheibe von Pappe, welche auf dem Rand des Mörsers ruht und so nicht nur das Entweichen der lästigen Dämpfe vermindert, sondern auch die Hand vor etwaigen Brandwunden schützt. Die Dämpfe sind der Gesundheit schädlich, da sie ausser Natron auch Quecksilber enthalten. Stellt man daher etwas grössere Mengen des Amalgams dar, so ist es geboten, die Operation in einem gutziehenden Abzugsschrank vorzunehmen.

Man setzt das Zufügen von Natriumstückchen und Zerreiben derselben so lange fort, bis das entstandene Amalgam nach der Abkühlung etwa die Consistenz von weichem Wachs besitzt.

Das Product ist in wohlverschlossenem Glase bis zum Gebrauch aufzuheben.

Wird das Natriumamalgam in einem Glasgefäss mit concentrirter Salmiaklösung übergossen, so schwillt es alsbald stark auf, und aus der schwammigen Masse treten fortwährend Gasblasen aus, welche aus Ammoniak und Wasserstoff bestehen.

2. Durch Elektrolyse von Chlorammonium.

Gewöhnlich findet man in den Lehrbüchern angegeben, dass zur Gewinnung von Ammoniumamalgam Salmiakgeist der Elektrolyse unterworfen werden solle. Die Leitungsfähigkeit des Letzteren für den galvanischen Strom ist indess eine ausserordentlich geringe und ich empfehle

daher die Lösung eines Ammoniumsalzes, z. B. des Sulfats oder des Chlorids zu zerlegen.

Letzteres veranlasst am positiven Pol die Bildung von Chlorstickstoff, welcher aber, wenn eine Terpentinölschicht auf die Salmiaklösung gegossen ist, unschädlich verpufft.

Bei Anwendung von Ammoniumsulfat fällt ein derartiger, immerhin störender Nebenprocess selbstverständlich weg.

Als zweckmässiger Apparat möge eine beiderseits offene Glasröhre, Fig. 272 von etwa 2 bis 3 cm Weite und 25 cm Länge dienen, welche vertical befestigt und unten durch einen Stopfen verschlossen ist. Durch denselben hindurch führt ein starker Eisendraht, dessen blankgefeiltes Ende nur ganz wenig in die Röhre hineinreicht. Man giesst nun eine etwa 2 cm hohe Schicht Quecksilber in die Röhre, wobei die Drahtspitze vollkommen überdeckt sein muss und füllt eine etwa 10 cm hohe Schicht concentrirter Ammoniumsulfatlösung nach. Wird jetzt der negative (Zink-) Pol einer nicht zu schwachen Batterie (vier Bunsen'sche Elemente z. B.) mit dem äusseren Ende des Eisendrahts und der positive Pol mit einer an Platindraht befestigten Platinplatte [1]) in Verbindung gebracht, welch letztere von oben herab in die Salzlösung eingetaucht ist, so beginnt sofort die Elektrolyse und nach wenigen Secunden schwillt das Quecksilber zu einer schwammigen Masse, dem sogenannten Ammoniumamalgam, an, und nimmt dabei sein 3- bis 4faches Volumen ein. Unterbricht man den Strom, so sinkt das Amalgam unter fortwährender Gasentwicklung wieder langsam zusammen.

Fig. 272.



[1]) Die auf der Zeichnung angedeutete bequeme Anordnung zum Festhalten des Platindrahts verlangt, dass der Kork nicht luftdicht schliesst, sondern mit einem Ausschnitt versehen ist, durch welchen die Luft und die entwickelten Gase entweichen können.

§. 3.

Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, siehe bei Ammoniak, S. 151.

§. 4.

Chlorammonium, NH_4Cl.

1. Bildung aus Ammoniak und Chlorwasserstoff siehe S. 476.

2. Sublimirbarkeit des Salmiaks.

Die volkommene Sublimirbarkeit derjenigen Ammoniumsalze, deren Säure in der Hitze leicht flüchtig ist, lässt sich am Salmiak leicht zeigen, indem man denselben, nach gutem Austrocknen bei gelinder Wärme, in einem trocknen Reagenzrohr, Retörtchen oder Kölbchen erhitzt. Ersteres ist vorzuziehen, da es weniger leicht springt. Die Dämpfe condensiren sich am kälteren Theil des Gefässes zu einer weissen Salzrinde.

3. Verbrennlichkeit des Salmiaks.

Ihres bedeutenden Wasserstoffgehalts wegen können die Ammoniumsalze mit Flamme verbrennen, wenn sie auf Salpeter geworfen werden, welcher zuvor in einem (trocknen) Reagenzröhrchen etwas über seine Schmelztemperatur erhitzt worden ist.

§. 5.

Sulfide des Ammoniums.

1. Mono- und Hydrosulfid.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Ammoniaklösung bis zu ihrer vollständigen Sättigung wird eine Lösung von Ammmoniumhydrosulfid erhalten. Vermischt man diese mit ebenso viel Salmiakgeist, als zu ihrer Darstellung verwendet worden war, so bildet sich Ammoniummonosulfid.

Viele Schwefelverbindungen lösen sich in wässerigem Schwefelammonium unter Bildung von Sulfosalzen; so die Sulfide des Arsens, Antimons, Zinn etc. In den Salzlösungen dieser Elemente bewirkt daher Schwefelammonium einen im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wiederum auflösenden Niederschlag.

Zusatz einer Säure scheidet in Folge der Zersetzung des Sulfosalzes das gelöste Sulfid wieder aus.

Das von Polysulfiden freie Monosulfid oder Hydrosulfid giebt mit Säuren versetzt nur Schwefelwasserstoffentwicklung ohne gleichzeitige Schwefelabscheidung [1]).

2. Bildung von Polysulfiden.

Die wässerige Lösung des Sulfids oder Hydrosulfids löst Schwefel, wenn sie mit gepulvertem Schwefel digerirt resp. gelinde erwärmt wird, und es entsteht eine tiefgelbe Flüssigkeit, welche vom ungelösten Schwefel abzufiltriren ist.

Zusatz von Salzsäure scheidet aus ihr unter Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefel ab.

3. Ammoniumsulfid und die Salzlösungen vieler Schwermetalle.

Schwefelammonium scheidet aus der Salzlösung vieler Schwermetalle die betreffenden Sulfide ab. Siehe hierüber S. 298.

§. 6.

Salpetersaures Ammonium, $(NH_4)NO_3$.

1. Die Temperaturerniedrigung beim Auflösen des Salzes in Wasser beträgt etwa 27°.

Man rühre 3 Thle. des zerstossenen Salzes in 5 Thle. Wasser, welches sich in einem Becherglase befindet. Die Temperatur ist vor und nach dem Versuch durch ein Thermometer zu bestimmen.

2. Die durch Erhitzen bewirkte Zersetzung des Ammoniumnitrats in Wasserdampf und Stickoxydulgas diente zur Gewinnung des letzteren. Siehe S. 150.

3. Ammoniumnitrat verbrennt, wenn es auf eine glühende Kohle gestreut wird, mit Flamme.

§. 7.

Salpetrigsaures Ammonium, $(NH_4)NO_2$.

1. Bildungs- und Darstellungsweisen dieses Salzes wurden auf S. 170 bis 173 beschrieben. Zur Gewinnung des Ammoniumnitrits eignet sich der Versuch S. 172, δ.

[1]) Ueber die Herstellung eines dieser Reaction entsprechenden Monosulfids siehe S. 304, §. 9, β.

2. Zersetzung des Ammoniumnitrits beim Erhitzen der Lösung.

Zu diesem Versuch ist es nicht nöthig das Salz selbst zu besitzen, man vermische nur die concentrirten Lösungen von salpetrigsaurem Kalium und Salmiak und erhitze in einem kleinen Kölbchen. Unter fortwährendem Aufperlen entweicht Stickgas; ein brennendes Hölzchen, welches nach einigen Augenblicken in das Gefäss getaucht wird, erlöscht sofort.

§. 8.

Schwefelsaures Ammonium, $(NH_4)_2SO_4$.

Dissociation in wässeriger Lösung.

Alle Ammoniumsalze zerfallen theilweise bei längerem Kochen ihrer Lösung, das Ammoniumsulfat zeigt diese Dissociation in hohem Grade und eignet sich deshalb besonders zur Ausführung eines hierauf bezüglichen Vorlesungsversuchs.

Eine mässig verdünnte Lösung des Salzes wird in eine mit abgekühlter Vorlage versehene Glasretorte gebracht und mit Lakmustinktur intensiv blau gefärbt. (Sollte die Sulfatlösung in Folge schwach saurer Reaction das Lakmus röthen, so ist die blaue Farbe durch Zusatz einer höchst geringen Menge Ammoniaklösung wieder herzustellen.) In die Vorlage wird etwas durch rothe Lakmustinktur gefärbtes Wasser gegossen. Zur Ausführung des Versuchs erhitzt man die Ammoniumsulfatlösung in der Retorte zu lebhaftem Kochen und wird schon nach wenigen Minuten beobachten können, dass der vorher blaue Retorteninhalt in Folge der Bildung sauren Sulfats roth geworden ist, während die rothe Lakmuslösung in der Vorlage durch das übergehende Ammoniak eine blaue Farbe angenommen hat.

§. 9.

Reactionen der Ammoniumsalze.

Platinchlorid giebt in der concentrirten Lösung der Ammoniumsalze, z. B. des Chlorammoniums, einen schweren, hellgelben und krystallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.

Natronlauge oder Kalkmilch mit Ammoniumsalzen oder deren Lösung erwärmt, veranlasst die Entwicklung von Ammoniakgas, welches durch seine stark alkalische Reaction und die Nebelbildung bei Annäherung eines in mässig concentrirte Salzsäure getauchten Glasstabes zu charakterisiren ist.

Kalihaltiges Kaliumquecksilberjodid (Nessler's Reagenz) zeigt am empfindlichsten die Gegenwart von Ammoniak oder dessen Salzen an.

Destillirtes Wasser, welchem einige Tropfen einer Ammoniaksalzlösung beigemischt sind, wird zu jenem Reagenz gefügt, wobei sofort ein röthlich brauner Niederschlag gebildet wird.

Lithium.

§. 1.

Abscheidung des Metalls durch Elektrolyse des Chlorids[1]).

In einem etwas breiten dickwandigen Porcellantiegel wird über der schwach angefachten Gebläseflamme soviel (in einer Platinschale) entwässertes Chlorlithium geschmolzen, dass der Tiegel fast zur Hälfte gefüllt ist. Unter denselben stelle man eine leere Porcellanschale, um bei etwaigem Springen oder Durchschmelzen des Tiegels das Chlorlithium nicht zu verlieren. Der Zinkpol einer aus etwa vier Bunsen'schen Elementen mittlerer Grösse bestehenden Batterie wird mit einer Stricknadel, der Kohlenpol aber mit einer aus Batteriekohle gefeilten Spitze verbunden und beide von Klammern gehaltene Polenden so in das geschmolzene Chlorlithium getaucht, dass sie sich nicht zu nahe sind. Das Erhitzen des Tiegels hat nur so stark zu geschehen, dass sein Inhalt eben flüssig bleibt und kann nach eingetretener Schmelzung durch eine gewöhnliche kräftige Gasflamme unterhalten werden. Nach einigen Minuten führt man das untere, wagerecht gebogene und platt gehämmerte Ende eines Eisendrahtes in das geschmolzene Chlorid ein und hebt mit dieser kleinen Schaufel den Poldraht empor. Das an Letzterem hängende Lithiummetall wird durch die Schaufel am Herabfallen gehindert und kann so sammt dem darin stehenden Poldraht in ein bereit gehaltenes, mit Steinöl gefülltes Schälchen eingetaucht werden. Mit Hülfe eines Messers löst man das an Draht und Schaufel befindliche Lithium und führt den gut abgetrockneten und zuvor in der Flamme erhitzten[2]) Poldraht zur Fortsetzung

[1]) Wenn sich auch diese Operation nur dafür eignet im Laboratorium von Studirenden zur Uebung ausgeführt zu werden, da ein grösseres Auditorium nichts als die Versuchsdispositionen zu erkennen im Stande sein wird, so sei die Elektrolyse ihrer Wichtigkeit halber hier dennoch beschrieben; vielleicht findet man bei kleinerem Auditorium in Vorträgen über „ausgewählte Capitel" (z. B. über Elektrolyse) Gelegenheit, den Versuch auszuführen. — [2]) Bleibt noch eine Spur Steinöl an dem Draht hängen, so verursacht derselbe beim Wiedereintauchen in das geschmolzene Salz lebhaftes (für die Augen nicht ungefährliches) Spritzen. Dieselbe Vorsicht ist beim Eintauchen der Schaufel zu gebrauchen. Die ganz ausserordentliche Hygroscopicität des Chlorlithiums bewirkt,

der Elektrolyse wieder in das geschmolzene Chlorid ein. Alle 3 Minuten etwa wird das Ablösen des reducirten Metalles wiederholt, da dasselbe sonst auf den Boden des Tiegels herabfällt und diesen durchlöchert.

Das Lithium ist unter Steinöl aufzubewahren.

§. 2.

Lithiummetall.

Ein Stückchen Lithium (die Quantität kann sehr gering sein) wird nach dem Abtrocknen durch Fliesspapier auf einem Streifen Eisenblech (Eisenspatel) in der Gasflamme stark erhitzt. Es entzündet sich und brennt mit intensiv weisser glänzender Flamme, während seine Dämpfe die Gasflamme purpurroth färben.

§. 3.

Reactionen der Lithiumsalze.

Platinchlorid bewirkt keine Fällung.

Weinsteinsäure desgleichen.

Natriumcarbonat zu einer concentrirten Lithiumlösung gefügt, veranlasst beim Erhitzen einen krystallinischen Niederschlag.

Phosphorsaures Natrium (Na_2HPO_4) verhält sich ebenso.

---

dass dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nach wenigen Minuten völlig nass ist; nachträgliches Einwerfen von Chlorlithiumstückchen in das bereits geschmolzene Salz hat deshalb meist starkes Spritzen zur Folge.

ALKALI-ERDMETALLE.

Baryum.

§. 1.

Baryumamalgam

kann leicht durch Eintragen von festem Natriumamalgam in eine concentrirte und nahezu kochende Lösung von Chlorbaryum erhalten werden. Diese Reaction lässt sich zwar bequem in der Vorlesung ausführen, liefert aber ein an Baryum ziemlich armes Amalgam, welches nach dem Auswaschen mit Wasser erst durch kräftiges Auspressen in einem Tuchbeutel von überschüssigem Quecksilber einigermaassen befreit werden muss — eine Operation, welche wohl eher vor als während der Vorlesung auszuführen sein dürfte. Das ausgepresste, und mit Fliesspapier gut getrocknete Amalgam besitzt wachsartige Consistenz, oxydirt sich ziemlich langsam an der Luft und hinterlässt beim Destilliren im Wasserstoffstrom Baryummetall als eine poröse Masse, welche unter Steinöl aufzubewahren ist.

Um ohne Zeitverlust in der Vorlesung das Entstehen des Baryumamalgams nachzuweisen, empfehle ich gleichzeitig einen Parallelversuch mit reinem Wasser auszuführen. Ein Stück festes Natriumamalgam schwillt in heisser concentrirter Chlorbaryumlösung unter Gasentwicklung stark an; bald hört letztere auf und es bleibt ein fest erscheinender, durch einen Glasstab in Stücke theilbarer, moosartig krystallinischer Metallklumpen unter der Flüssigkeit. Hat man andererseits ein Stück Natriumamalgam in kochend heisses Wasser geworfen, so schmilzt das Amalgam und schliesslich hinterbleibt flüssiges Quecksilber.

Das erhaltene Baryumamalgam kann mit Wasser gewaschen werden und behält auch unter Wasser seine festere Consistenz einige Tage.

§. 2.

Baryumoxyd, BaO.

1. Darstellung.

Zuvor verknistertes Baryumnitrat wird im Reagenzrohr zum Glühen erhitzt. Es entweichen rothe Dämpfe und freier Sauerstoff (durch Einführen eines glimmenden Holzspahns zu erkennen) und der geschmolzen gewesene Rückstand liefert nach dem Erkalten mit Wasser eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit.

2. Eigenschaften.

Das wasserfreie Baryumoxyd [1]) erhitzt sich beim Besprengen mit wenig Wasser sehr stark, so dass ein Theil des Wassers in Dampf verwandelt wird. Es hinterbleibt Baryumhydroxyd als weisses Pulver, welches mit mehr Wasser zu einem Krystallbrei erstarrt.

In Chlorwasserstoffgas verwandelt sich das Baryumoxyd unter lebhaftem Erglühen in Chlorbaryum. Siehe S. 211, 7, c, β.

§. 3.

Baryumhydroxyd, $Ba(OH)_2$.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Baryumoxyd und Wasser siehe oben.

b. Aus Baryumsalzlösung und Kali- oder Natronlauge. Eine concentrirte Chlorbaryumlösung scheidet auf Zusatz von möglichst carbonatfreier Lauge einen weissen voluminösen Niederschlag von Baryumhydroxyd aus.

c. Aus Schwefelbaryum und Kupferoxyd.

Die filtrirte Auflösung des durch Reduction von Schwerspath mittelst Kohle erhaltenen, rohen Schwefelbaryums (s. d.) wird mit etwas Kupferoxyd so lange in einem Kölbchen gekocht, bis eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung keinen schwarzen, von Baryumsulfid bewirkten, sondern einen weissen Niederschlag liefert, welcher aus Bleihydroxyd besteht.

---

[1]) Sehr stark gebrannter Baryt löscht sich nur langsam.

2. Eigenschaften.

a. Alkalische Reaction.

Die wässerige Lösung des Baryumhydroxyds reagirt stark alkalisch.

b. Verhalten zu Kohlensäure.

Schon an der Luft trübt sich das Barytwasser, indem es deren Kohlensäure absorbirt. Leitet man Kohlensäure in eine Flasche, so dass die Luft aus derselben entfernt ist, giesst hierauf Barytwasser in die Flasche, verschliesst die Oeffnung mit dem Ballen der Hand, und schüttelt tüchtig, so entsteht ein Vacuum im Gefäss, und Letzteres bleibt vom Luftdruck gehalten frei an der Hand schweben.

In der Flüssigkeit hat sich gleichzeitig ein starker weisser Niederschlag von kohlensaurem Baryum gebildet.

§. 4.

Baryumsuperoxyd, BaO_2.

1. Fällung des Hydrats durch Wasserstoffhyperoxyd.

Mässig verdünntes Wasserstoffhyperoxyd, welches frei von Schwefelsäure sein muss, jedoch Salzsäure enthalten kann (also z. B. eine filtrirte Lösung von rohem Baryumhyperoxyd in gut abgekühlter, schwach verdünnter Salzsäure) wird in überschüssiges Barytwasser gegossen. Der entstehende weisse, schuppige Niederschlag ist Baryumhyperoxydhydrat, BaO_2, $8H_2O$.

Das zu dieser Reaction nöthige rohe Baryumhyperoxyd erhält man am besten durch Ueberleiten von Sauerstoff oder Luft (beide müssen trocken und kohlensäurefrei sein) über Baryumoxyd (durch Glühen von Nitrat dargestellt), welches sich in einer im Verbrennungsofen nahe zur Rothgluth erhitzten Glasröhre befindet. Nach einigen Stunden ist die Operation zu unterbrechen. Bei zu starker Hitze wird Baryumoxyd regenerirt.

§. 5.

Chlorbaryum, $BaCl_2$.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Baryumoxyd und Chlorwasserstoffgas siehe S. 211, 7, c, β.

b. Aus Witherit oder Schwefelbaryum und Salzsäure.

Unter Gasentwicklung (Kohlensäure resp. Schwefelwasserstoffgas) findet die Auflösung statt.

c. Die wässerige concentrirte Lösung des Chlorbaryums scheidet auf Zusatz von starker Salzsäure das Salz als krystallinischen Niederschlag ab.

d. Auch aus der Lösung von salpetersaurem Baryum fällt concentrirte Salzsäure Chlorbaryum als weisses Krystallpulver.

§. 6.

Baryumsulfid, BaS,

wird in unreinem Zustande durch mehrstündiges, heftiges Glühen eines Gemenges aus 20 Thln. sehr fein gestossenem Schwerspath, 4 Thln. Kienruss und 1 Thl. Colophonium erhalten. Das Product muss in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden, da es sich leicht an der Luft oxydirt.

Beim Erwärmen der Masse mit Wasser findet Zersetzung statt, und es resultirt eine von Polysulfid gelb gefärbte Flüssigkeit, welche Baryumhydrosulfid und -hydroxyd gelöst enthält.

Diese Lösung giebt mit Säuren Schwefelwasserstoffentwicklung und mit Blei- oder Kupfersalzen etc. schwarze Niederschläge der entsprechenden Metallsulfide.

§. 7.

Salpetersaures Baryum, $Ba(NO_3)_2$.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Witherit oder Schwefelbaryum durch Auflösen in verdünnter Salpetersäure.

b. Aus Chlorbaryum und salpetersaurem Natrium.

Eine kalte concentrirte Chlorbaryumlösung wird mit gesättigter Lösung von Natronsalpeter vermischt. Es scheidet sich alsbald oder beim Umschütteln des Gefässes Baryumnitrat als weisses Krystallpulver ab.

c. Aus concentrirter Chlorbaryumlösung fällt überschüssig zugefügte starke Salpetersäure sofort Baryumnitrat als Krystallmehl. (Siehe den Gegenversuch a. v. S. §. 5, d.)

2. Anwendung des salpetersauren Baryums zu bengalischem Grünfeuer.

Siehe S. 459, e. und ff.

§. 8.

Chlorsaures Baryum, $Ba(ClO_3)_2$.

Dieses Salz eignet sich sehr zur Darstellung der durch Baryumverbindungen bewirkten Flammenfärbung. Am Platindraht in eine Bunsen'sche Flamme gebracht, färbt es dieselbe lebhaft grün.

Um in einfacher Weise die Baryumfärbung äusserst brillant zu zeigen, empfehle ich etwas jenes gepulverten Salzes in ein flaches Porcellanschälchen oder einen umgekehrten Tiegeldeckel zu bringen, ein wenig fest zu drücken und ein bohnengrosses Schwefelstückchen darauf zu legen. Letzteres wird hierauf durch eine Gasflamme gehörig entzündet und bewirkt alsbald eine äusserst intensive Verbrennung. Die Schwefelflamme strahlt im glänzendsten grünen Lichte.

Verbrennung von Baryumchlorat in einer Leuchtgasatmosphäre siehe S. 110.

§. 9.

Schwefelsaures Baryum, $BaSO_4$.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Baryumoxyd und Schwefelsäure-Anhydrid.

Baryumoxyd erglüht heftig im Dampf des Anhydrids oder wenn es mit festem Schwefelsäure-Anhydrid erwärmt wird. Diese Versuche wurden S. 279, f. beschrieben.

b. Bei Zersetzung gelöster Baryumsalze durch verdünnte Schwefelsäure oder lösliche Sulfate.

1. Chlorbaryumlösung scheidet selbst bei grosser Verdünnung (dann erst nach einiger Zeit) auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder der Lösung eines Sulfats einen weissen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryum aus. Erwärmen befördert die Reaction.

2. Löslichkeit des Baryumsulfats in concentrirter Schwefelsäure.

Reines, durch Fällung dargestelltes und getrocknetes Baryumsulfat wird in einem gut zu verschliessenden Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und unter öfterem Umschütteln einige Tage an einen warmen Ort gestellt. Es bilden sich, besonders beim nachherigen Erkalten, seidenglänzende Krystallnadeln, während die oben

befindliche klare Flüssigkeit so viel Baryumsulfat gelöst enthält, dass sie beim Eingiessen in Wasser eine starke Fällung veranlasst. Uebrigens ist auch bei kalter Digestion bereits am nächsten Tage mit der durch Absetzen geklärten Säure dieser Versuch auszuführen.

§. 10.

Reactionen der Baryumsalze.

Verdünnte Schwefelsäure oder die Lösung schwefelsaurer Salze bewirkt in Baryumsalzlösungen einen weissen pulverigen Niederschlag von Baryumsulfat; derselbe ist unlöslich in Salz- oder Salpetersäure.

Kohlensaures Ammonium oder Alkalicarbonate fällen einen weissen, in den oben genannten Säuren löslichen Niederschlag von kohlensaurem Baryum.

Ammoniak und Schwefelammonium fällen die Lösungen der Baryumsalze nicht.

Kali- und Natronlauge (möglichst frei von Carbonat) veranlassen — jedoch nur in concentrirten Baryumlösungen — Fällung des Hydroxyds als voluminösen Niederschlag.

Phosphorsaures Natrium scheidet Baryumphosphat aus neutralen Lösungen als weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag aus.

Siliciumfluorwasserstoffsäure bewirkt einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Siliciumfluorbaryum.

Flammenreaction. Die meisten Baryumsalze färben, wenn sie am Platindraht in die blaue Flamme der Bunsen'schen Lampe gebracht werden, erstere intensiv gelbgrün; phosphorsaures Baryum muss zuvor mit Salzsäure benetzt werden.

Strontium.

§. 1.

Strontiumamalgam

kann in analoger Weise wie Baryumamalgam erhalten werden (s. d.) und bildet eine selbst nach längerer Zeit unter Wasser nicht flüssig werdende, wachsharte Masse.

§. 2.

Strontiumoxyd, SrO.

Die Darstellung des Strontiumoxyds durch Erhitzen des salpetersauren Salzes kann analog, wie bei Baryumoxyd angegeben ist, ausgeführt werden.

§. 3.

Strontiumhydroxyd, $Sr(OH)_2$.

1. Concentrirte Lösung von salpetersaurem Strontium scheidet auf Zusatz von starker kohlensäurefreier Kali- oder Natronlauge Strontiumhydroxyd als krystallinischen Niederschlag aus.

2. Strontianwasser, d. i. die Lösung des Hydroxyds, reagirt alkalisch.

§. 4.

Chlorstrontium, $SrCl_2$.

1. Darstellung.

Strontianit oder künstliches kohlensaures Strontium wird mit Salzsäure übergossen.

2. Löslichkeit in Alkohol.

Eine Lösung von Chlorstrontium in Weingeist wird auf Asbest gegossen, welcher sich in einer Porcellanschale befindet, und angezündet. Das gelöste Chlorid ertheilt der Flamme eine purpurrothe Farbe.

§. 5.

Salpetersaures Strontium, $Sr(NO_3)_2$.

1. Darstellung.

Strontianit oder künstliches Carbonat wird in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen aufgelöst. Aus einer kalt concentrirten Lösung des salpetersauren Strontiums wird das Salz auf Zusatz von überschüssiger starker Salpetersäure als Krystallpulver abgeschieden.

2. Satz zu rothem bengalischem Feuer siehe S. 459, e. und ff.

§. 6.

Schwefelsaures Strontium, $SrSO_4$.

1. Darstellung.

Die Lösung eines Strontiumsalzes scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder der Lösung eines Sulfats einen weissen, aus schwefelsaurem Strontium bestehenden Niederschlag ab. Derselbe löst sich nicht beim Zufügen von verdünnter Salz- oder Salpetersäure.

2. Löslichkeit in Wasser.

Schwefelsaures Strontium ist weniger schwerlöslich in Wasser als das analoge Baryumsalz, deshalb wird eine Lösung von Strontiumsulfat (zu erhalten durch öfteres Schütteln des reinen Sulfats mit destillirtem Wasser und Absetzenlassen oder Filtriren der Flüssigkeit) durch Chlorbaryumlösung gefällt; der Niederschlag ist schwefelsaures Baryum.

§. 7.

Reactionen der Strontiumsalze.

Kali- oder Natronlauge (kohlensäurefrei) fällen aus concentrirten Strontiumlösungen Strontiumhydroxyd als weissen krystallinischen Niederschlag.

Verdünnte Schwefelsäure oder die Lösung von schwefelsauren Salzen schlägt Strontiumsulfat als weisses Pulver nieder. In verdünnten Lösungen findet die Fällung erst nach einiger Zeit statt, Erwärmen beschleunigt sie.

Gypslösung bewirkt auch in concentrirten Strontiumlösungen erst nach einiger Zeit einen Niederschlag von schwefelsaurem Strontium. (Unterschied von Baryumsalzen, welche durch Gypslösung sofort gefällt werden.)

Siliciumfluorwasserstoffsäure veranlasst keine Fällung.

Flammenreaction. Flüchtige Strontiumsalze, z. B. Chlorstrontium, am Platindraht in die blaue Flamme der Bunsen'schen Lampe gebracht, bewirken intensive Rothfärbung. Satz zu bengalischem Rothfeuer siehe S. 459, e. und ff.

Asbest, welcher sich in einem flachen Porcellanschälchen befindet, wird mit einer weingeistigen Lösung von Chlorstrontium getränkt. Die beim Entzünden des Weingeistes gebildete Flamme zeigt intensiv rothgelbe Farbe. (Siehe S. 371, Anmerkung.)

Calcium.

§. 1.

Calciumoxyd, CaO.

1. **Darstellung durch Glühen von Calciumcarbonat** siehe bei letzterem.

2. **Calciumoxyd und Wasser.**

Bei Zeiten verschaffe man sich einige grosse Stücke frisch gebrannten Kalks und versuche, ob sich eine Probe desselben nach kurzem Eintauchen in Wasser unter Dampfentwicklung löscht. Ist dies nur in geringem Maasse der Fall, so müssen die faustgrossen Kalkstücke nochmals geglüht werden, was durch Einlegen derselben in ein tüchtiges Kohlenfeuer ausgeführt werden kann.

Um in der Vorlesung das Löschen des Kalks zu zeigen, tauche man ihn in eine mit Wasser gefüllte Schale und lege das befeuchtete Stück in eine zweite, leere Schale. Nach kurzer Zeit ist auf den vollkommen trocken gewordenen Kalk mit Hülfe der Spritzflasche etwas Wasser aufzugiessen, worauf schliesslich unter lebhafter Dampfentwicklung das vollständige Zerfallen des Kalkstückes eintritt.

Will man die Wärmeentwicklung noch weiter durch die Entzündung von Schiesspulver charakterisiren (übrigens ein häufig misslingender und wenig beweisender Versuch), so bedarf man grosser Stücke sehr gut gebrannten Kalkes und muss diesen mit heissem Wasser löschen. Das Schiesspulver ist dann mit Hülfe eines Kartenblattes (nicht direct aus dem Vorrathsgefäss!) auf die sich zerklüftenden Stücke zu streuen.

Kalkwasser wird erhalten, indem man gelöschten Kalk in einer hohen, verschliessbaren Flasche mit Wasser übergiesst, öfters umschüttelt und dann die Lösung durch Absetzen des Niederschlages sich klären lässt. Dieselbe reagirt stark alkalisch und zieht rasch aus der Luft Kohlensäure an. Um letzteres zu zeigen wird etwas Kalkwasser in eine flache Glasschale gegossen; nach kurzer Zeit hat sich auf der Flüssigkeit eine weisse Haut von kohlensaurem Calcium gebildet.

Die energische Absorption von Kohlensäure durch das Kalkwasser kann auch in der bei Barytwasser angegebenen Weise dargethan werden. Siehe S. 487, §. 3, 2, b. Wegen der geringeren Löslichkeit des Calciumhydroxyds in Wasser darf die Menge des Kalkwassers nicht zu klein sein; besser verwendet man Kalkmilch, wenn die Entstehung des Vacuums gezeigt werden soll.

§. 2.

Calciumsuperoxyd, CaO_2.

Aus Kalkwasser scheidet Wasserstoffsuperoxyd einen weissen Niederschlag von wasserhaltigem Calciumsuperoxyd aus. Das zu verwendende Wasserstoffsuperoxyd muss möglichst frei von Säure sein und kann aus rohem Baryumsuperoxyd in der Weise erhalten werden, dass man zu etwas verdünnter Salzsäure, welche sich in einem von aussen durch kaltes Wasser gekühlten Gefäss befindet, allmälig so viel rohes Baryumsuperoxyd fügt, bis nach dem Aufhören der stets eintretenden Gasentwicklung ein voluminöser, aus Baryumsuperoxydhydrat bestehender Niederschlag entstanden ist. Die Bildung des letzteren ist durch das im rohen Superoxyd vorhandene Baryumoxyd bedingt. Nun fügt man vorsichtig noch einige Tropfen verdünnter Salzsäure zu, bis die über dem noch ungelösten rohen Baryumsuperoxyd befindliche Flüssigkeit klar geworden ist und zieht letztere mit der Pipette oben ab.

§. 3.

Chlorcalcium, $CaCl_2$.

1. Darstellung.

Gebrannter oder gelöschter Kalk löst sich in verdünnter Salzsäure ohne Gasentwicklung, kohlensaures Calcium (Kalkspath, Marmor, Kreide oder Kalkstein) unter stürmischem Entweichen von Kohlensäure.

2. Eigenschaften.

Die Eigenschaft des Chlorcalciums, Wasser anzuziehen, kann in analoger Weise, wie bei Schwefelsäure angegeben wurde, s. d., ausgeführt werden. Chlorcalciumstücke, die an der freien Luft oder auf einem Uhrglas über nassem Filtrirpapier unter einer Glocke liegen, zerfliessen nach Verlauf einer halben Stunde. Mit Kobaltchlorürlösung getränktes und getrocknetes Filtrirpapier oder eine sogenannte Barometerblume, welche an feuchter Luft eine blassrothe Farbe zeigen, werden in kurzer Zeit blau, wenn sie über Chlorcalcium unter eine Glocke gelegt werden; sollte die Farbe schon anfangs blau sein, so ist sie durch Wasserdampf in Roth zu überführen.

Die Wärmeentwicklung beim Auflösen geschmolzenen Chlorcalciums in Wasser lässt sich einfach so darthun, dass man ein wenig Wasser, z. B. 20 cbcm in ein Becherglas giesst, durch das eingetauchte Thermometer die Temperatur bestimmt und nun nach dem Zuschütten

eines Löffels voll geschmolzenen und nachher zerstossenen Chlorcalciums das Steigen der Temperatur am Thermometer beobachtet.

Die Wärmebindung (Kälteerzeugung) beim Auflösen des krystallisirten Chlorcalciums ist in analoger Weise darzuthun. 50 g krystallisirtes Chlorcalcium und 20 cbcm Wasser bilden eine geeignete Kältemischung.

§. 4.

Fluorcalcium, $CaFl_2$,

scheidet sich beim Vermischen einer Calciumlösung mit Fluorwasserstoffsäure oder der Lösung von Fluornatrium oder Fluorammonium als ein gallertartiger, voluminöser Niederschlag aus, welcher in der Kälte schwerlöslich in Salzsäure ist.

Leuchten im Dunklen. Gepulverter Flussspath leuchtet mit ziemlich hellem, grünlich oder mitunter bläulich weissem Lichte, wenn man ihn im Dunkeln auf einer Metallplatte durch eine Gasflamme erhitzt und dabei umrührt.

Zersetzung des Fluorcalciums durch Schwefelsäure (Aetzen mit Flussspath) siehe S. 245 u. f.

§. 5.

Sulfide des Calciums.

Wird Kalkmilch mit Schwefelblumen gekocht, so lösen sich letztere allmälig, und es entsteht eine durch Filtriren zu klärende, rothgelbe Flüssigkeit, welche neben Calciumpolysulfid auch unterschwefligsaures Calcium und bei Kalküberschuss auch Oxysulfide enthält.

Die Lösung entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff (durch einen mit Bleilösung benetzten Papierstreifen nachzuweisen) und fällt aus Blei-, Kupfer-, Eisensalzen etc. die Schwefelmetalle (siehe auch bei H_2S_2, S. 304).

§. 6.

Phosphorcalcium.

Verhalten desselben gegen Wasser und Säuren siehe bei PH_3, S. 331 u. 336, §. 10.

§. 7.

Salpetersaures Calcium, $Ca(NO_3)_2$.

Darstellung.

Durch Auflösen von Kalk oder Calciumcarbonat in verdünnter Salpetersäure.

§. 8.

Chlorkalk.

1. Darstellung von Chlorkalk siehe S. 218, 3, a.

2. Aus einer filtrirten Chlorkalklösung scheiden sich beim Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure (und beim Abkühlen auf niedere Temperatur) Krystallnadeln aus, welche nach Kingzett Calciumhypochlorit sind.

Verhalten des Chlorkalks resp. des Hypochlorits gegen Säuren sowie als Oxydationsmittel siehe S. 219, c. d. und e.

Zersetzung des Chlorkalks beim Erhitzen.

Frischer, nicht zu feuchter Chlorkalk entwickelt beim Glühen in einem trocknen Reagenzröhrchen Sauerstoffgas, welches durch Eintauchen eines glimmenden Holzspahns zu charakterisiren ist.

Damit das verdampfte Wasser nicht durch Herabrinnen ein Zerspringen des Röhrchens bewirkt, ist letzteres mit Hülfe einer Klammer oder Zange horizontal oder nach vorn geneigt zu halten.

Werthbestimmung des Chlorkalks. (Chlorometrie.)

Entweder wird man in der Vorlesung eine oder mehrere Titrirmethoden nach der üblichen Weise, doch ohne besondere Genauigkeit, ausführen oder nur in qualitativer Beziehung die Aufeinanderfolge der Reactionen demonstriren. Die Titrirflüssigkeiten (deren Herstellung in jedem Lehrbuch der analytischen Chemie angegeben ist) werden meist in den Laboratorien vorräthig gehalten und es erübrigt nur kurz anzugeben, wie sie dargestellt wurden. Dann zerreibt man etwas Chlorkalk mit Wasser im Mörser, giesst in einen Literkolben, füllt bis zur Marke mit Wasser, schüttelt und giesst eine Pipette davon unter Salzsäurezusatz in überschüssige Jodkaliumlösung. Entfärbt dann durch Zusatz von titrirtem Natriumhyposulfit, fügt einige Tropfen Stärkekleisterlösung (aus Kartoffelstärke) zu und lässt dann aus der Bürette so lange titrirte Jodlösung zufliessen, bis Blaufärbung eintritt.

§. 9.

Schwefelsaures Calcium, $CaSO_4$.

1. Darstellung.

Eine concentrirte Chlorcalciumlösung wird in einem Becherglas mit etwa gleichviel verdünnter Schwefelsäure verrührt. Es entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher in wenigen Augenblicken den ganzen Inhalt des Gefässes zum Erstarren bringt, so dass man Letzteres umkehren kann, ohne Flüssigkeit zu verlieren.

2. Löslichkeit in Wasser.

Aus einer wässrigen Gypslösung wird durch viel Alkohol der gelöste Gyps ausgeschieden, so dass eine weisse Trübung entsteht. Oxalsaures Ammonium fällt aus Gypslösungen den Kalk, und Chlorbaryum die Schwefelsäure in Form weisser Niederschläge.

Eine stark verdünnte Chlorcalciumlösung wird durch Schwefelsäure oder lösliche Sulfate nicht gefällt.

3. Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure.

Gypspulver löst sich leicht beim Erwärmen in nicht zu wenig concentrirter Schwefelsäure. Wird diese Lösung in Wasser gegossen, so scheidet sich der Gyps wieder aus.

4. Wasseraustritt beim Gypsbrennen.

In einem trocknen, mit einer Klammer horizontal gehaltenen Reagenzrohr erhitze man grob zerstossenen Gypsspath (Marienglas) oder das Pulver einer gegossenen Gypsplatte über der Gaslampe; das als Dampf entweichende Wasser verdichtet sich theilweise im vorderen Theil der Röhre und kann durch Neigen derselben zum Abfliessen gebracht werden.

Die vorher glasartig durchsichtigen Gypskrystalle werden in Folge des Wasseraustritts emailartig weiss und bei genügend langem Erhitzen leicht zerreiblich; sie erstarren dann wieder beim Zusammenrühren mit einigen Tropfen Wasser.

5. Wasseraufnahme des gebrannten Gypses.

Frisches, schwach gebranntes Gypspulver wird mit wenig Wasser angerührt und so ein bald erstarrender Brei erhalten. Gleichzeitig rühre man durch stärkeres Glühen („todt gebrannten") Gyps mit Wasser an und zeige, dass kein Erstarren eintritt, sondern die Masse nach dem Austrocknen sich mit den Fingern zerreiben lässt.

§. 10.

Phosphate des Calciums.

1. Orthophosphate.

Normales (tertiäres) phosphorsaures Calcium, $Ca_3(PO_4)_2$, entsteht beim Vermischen von Chlorcalciumlösung mit der Lösung von normalem Natriumphosphat Na_3PO_4. Statt des letzteren Salzes kann auch eine mit Ammoniak übersättigte Phosphorsäurelösung benutzt werden.

Secundäres ($^2/_3$ gesättigtes) Calciumphosphat, $CaHPO_4 + 4$ aq, bildet sich als weisser Niederschlag beim Vermischen einer Chlorcalciumlösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat (Na_2HPO_4).

Primäres (saures) Calciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$, ist in der Lösung eines der erwähnten gesättigteren Calciumphosphate in Phosphorsäure oder in Salz- oder Salpetersäure enthalten (bei Anwendung der letztgenannten Säuren neben Calciumchlorid oder -nitrat). Bei Anwendung von nicht überschüssiger Schwefelsäure scheidet sich Calciumsulfat aus und saures Phosphat bleibt in Lösung.

2. Pyrophosphorsaures Calcium, $Ca_2P_2O_7$,

wird beim Vermischen von Chlorcalciumlösung mit pyrophosphorsaurem Natrium als weisser Niederschlag erhalten.

3. Metaphosphorsaures Calcium, $Ca(PO_3)_2$,

erhält man als glasartige Masse beim Schmelzen von saurem orthophosphorsaurem Calcium bei hoher Temperatur.

§. 11.

Carbonate des Calciums.

Normales kohlensaures Calcium, $CaCO_3$.

1. Bildung des kohlensauren Calciums.

a. Aus Calciumhydroxyd und Kohlensäure.

Ein Löffel voll trocknem, frisch gelöschtem (durch Aufspritzen von Wasser zerfallenem) Kalk wird in den vorderen Theil einer etwa 3 cm weiten und 30 cm langen Glasröhre gebracht und ein Kohlensäurestrom so eingeleitet, dass derselbe zunächst den Kalk berührt. Nach wenigen Augenblicken erhitzt sich derselbe sehr stark und stösst Wasserdämpfe

aus, welche sich in dem weiter stromabwärts gelegenen Theil der Röhre zu Tropfen verdichten. (Schwitzen der Wände neugebauter Häuser.)

Kalkwasser wird durch Kohlensäure getrübt.

b. Aus Calciumlösungen und Alkalicarbonaten.

Aus Chlorcalciumlösung scheidet Ammonium- oder Natriumcarbonat in der Kälte amorphes, beim Erhitzen krystallinisch werdendes Calciumcarbonat aus.

c. Durch Zersetzung von saurem Calciumcarbonat s. unten.

d. Aus Alkalicarbonaten und Kalkmilch s. S. 447, §. 3, 2.

2. Zersetzung des Carbonats in der Glühhitze. (Brennen des Kalksteins.)

In einem trocknen Reagenzröhrchen erhitzt man etwas grob zerstossene Kreide zum schwachen Glühen und giesst die entwickelte Kohlensäure aus dem etwas geneigten Röhrchen in ein zweites, welches Kalk- oder Barytwasser enthält. Nach einigen Augenblicken verschliesst man Letzteres mit dem Daumen und schüttelt um, wobei sofort starke Trübung der Flüssigkeit entsteht.

Saures Calciumcarbonat, $CaH_2(CO_3)_2$.

1. Bildungsweise.

Kalkwasser, welches sich in einem Kolben befindet, wird mit Kohlensäurewasser (erhalten durch Schütteln von Kohlensäure mit etwas Wasser in einer Flasche) versetzt, bis der anfänglich entstandene Niederschlag sich gerade wieder gelöst hat. Oder man leitet so lange einen Kohlensäurestrom durch verdünntes Kalkwasser, bis die Wiederauflösung des zuerst gebildeten Niederschlages erfolgt ist.

2. Zersetzung in der Wärme.

Wird eine derartige Lösung von saurem Carbonat zum Kochen erhitzt, so entweicht Kohlensäure und normales Salz scheidet sich als weisser Niederschlag aus. (Kesselsteinbildung.)

§. 12.

Reactionen der Calciumsalze[1].

Frisch bereitete Kali- oder Natronlauge (kohlensäurefrei) fällen aus einer mässig verdünnten Calciumsalzlösung Calciumhydroxyd als voluminösen, weissen Niederschlag.

[1]) Mit Chlorcalciumlösung auszuführen.

Ammoniak (kohlensäurefrei) bewirkt keine Fällung.

Kohlensaures Kalium, Natrium oder Ammonium bewirken einen weissen, voluminösen Niederschlag von Carbonat, welches beim Erhitzen der Flüssigkeit krystallinisch wird.

Verdünnte Schwefelsäure oder deren Alkalisalz fällt nur concentrirte Calciumlösungen. In verdünnten veranlasst erst ein Zusatz von Alkohol die Abscheidung des Sulfats.

Siliciumfluorwasserstoff bewirkt keine Fällung.

Oxalsaures Ammonium scheidet auch aus sehr verdünnter Calciumlösung einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Calcium aus. Erwärmen beschleunigt die Reaction. Der Niederschlag ist in Essigsäure fast unlöslich, löst sich aber leicht in Salzsäure.

Phosphorsaures Natrium, (Na_2HPO_4), scheidet aus neutralen Lösungen secundäres Calciumphosphat als weissen, in verdünnter Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag aus.

Flammenreaction. Calciumsalze (am besten benutzt man Chlorcalcium) am Platindraht in die blaue Gasflamme gebracht, ertheilen dieser eine gelbrothe Färbung.

Magnesium.

§. 1.

Eigenschaften des Metalls.

1. In einer Flamme erhitzt, entzündet sich das in Draht- oder Bandform ausgezogene Metall und brennt mit äusserst intensiv weissem Lichte fort. Das entstehende Oxyd erhebt sich theils als weisser Rauch, theils fällt es vom Drahte ab und kann daher auf einem untergestellten Teller aufgefangen werden.

Wird Magnesiumpulver (Magnesiumfeile) in eine Gasflamme gestreut, so bildet es prächtig glänzende Funken.

Die Anwendung brennenden Magnesiumpulvers (Magnesiumblitz) zur Entzündung von Chlorknallgas siehe S. 199.

2. Magnesium und Kaliumchlorat.

Ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Magnesiumpulver (Magnesiumfeile) und trocknem, fein gepulvertem chlorsaurem Kalium lässt sich durch eine Gasflamme oder einen brennenden Holzspahn entzünden, und es verbrennt dann die ganze Masse fast in einem Moment mit äusserst greller, die Augen empfindlich blendender, weisser Flamme. Das Gemisch wird am besten auf einen Stein oder Teller lose aufgeschüttet.

Da die Flamme ein grosses Volumen einnimmt, so bediene man sich keines zu kurzen Spahns, um vor Brandwunden bewahrt zu bleiben.

3. Magnesium und Wasser.

Wasser wird auch bei 100° von compactem Magnesium, z. B. Magnesiumband oder -draht nicht merklich zersetzt. Selbst Magnesiumfeile zeigt nur undeutliche Gasentwicklung in fast siedendem Wasser (resp. wenn das Metall frei von Natrium ist).

Dagegen wird Wasserdampf durch brennendes (resp. glühendes) Magnesium zersetzt. Zu diesem interessanten Versuch erhitze man etwas Wasser in einem Kölbchen zum starken Kochen, entzünde ein langes, vertical herabhängendes Magnesiumband, welches mit Hülfe einer Zange gehalten wird und tauche es brennend in das Kölbchen. Das Magnesium fährt im Wasserdampf fort mit gesteigerter Lichtintensität zu brennen, während gleichzeitig aus dem Kolbenhals eine grosse farblose (und darum nur in der Nähe zu sehende) Flamme aufsteigt; dieselbe rührt von dem freigewordenen Wasserstoffe her. Da das Magnesium sehr rasch abbrennt, so muss man das Band alsbald von oben herunter nachschieben. Das entstandene Oxyd behält die Gestalt des Bandes und besitzt etwas festeren Zusammenhang als bei der Verbrennung in der Luft.

4. Magnesium und Säuren.

In verdünnten Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) löst sich Magnesium mit Leichtigkeit unter lebhafter Wasserstoffgasentwicklung.

Wird Magnesiumfeile auf erhitzte rothrauchende Salpetersäure gestreut, welche sich in einem weithalsigen Kölbchen befindet, so verbrennen die Metalltheilchen mit hellem, weissem Licht.

§. 2.

Magnesiumoxyd und -hydroxyd. MgO und $Mg(OH)_2$.

Magnesiumoxyd entsteht beim Verbrennen des Magnesiums an der Luft; ferner beim Glühen von Magnesiumcarbonat. Die Ausführung des letzterwähnten Versuchs kann analog, wie bei Kalk angegeben wurde, geschehen.

Magnesiumhydroxyd scheidet sich als weisser gallertartiger Niederschlag aus, wenn die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Natronlauge versetzt wird.

Magnesiumoxyd und -hydroxyd sind leicht löslich in Säuren.

§. 3.

Chlormagnesium, $MgCl_2$.

Bildungsweisen.

1. Aus Magnesium und Chlor.

Brennender Magnesiumdraht erlöscht beim Eintauchen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche unter knatterndem, explosionsartigem Geräusch. Das gebildete Magnesiumchlorid überzieht als weisser Staub die Gefässwand.

Wird etwas zusammengewickelter Magnesiumdraht in einer von Chlorgas durchströmten Kugelröhre (siehe Apparat Fig. 273, S. 505) sehr stark erhitzt (bis zum hellen Glühen der Glaskugel), so tritt von knatterndem, explosionsartigem Geräusch begleitete Verbrennung des Metalls ein, wobei lebhafte grünlichweisse Lichterscheinung beobachtet wird. Der Versuch ist mit einiger Vorsicht auszuführen.

2. Aus Magnesium, Magnesia etc. und Salzsäure.

Magnesium löst sich in Salzsäure unter lebhafter Wasserstoffentwicklung.

Magnesia oder Magnesiumcarbonat (sogenannte *magnesia alba*) lösen sich gleichfalls in Salzsäure zu Chlormagnesium, welches sich seiner Leichtlöslichkeit wegen erst bei starkem Eindampfen ausscheidet.

§. 4.

Schwefelsaures Magnesium, $MgSO_4$,

entsteht beim Auflösen von Magnesium, Magnesiumoxyd oder -carbonat (Magnesit) in verdünnter Schwefelsäure. Die nach dem Abdampfen sich bildenden Krystalle enthalten 7 Mol. Krystallwasser.

§. 5.

Magnesiumphosphate.

Das zweidrittel gesättigte Salz, $HMgPO_4 + 7$ aq, scheidet sich als weisser Niederschlag ab, wenn zu einer concentrirten Magnesiumsalzlösung eine Lösung von gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium, (HNa_2PO_4), gefügt wird.

Ueber phosphorsaures Ammoniummagnesium s. u.

§. 6.

Magnesiumcarbonate.

Wird Magnesiumsulfatlösung mit Natriumcarbonat in der Kälte gefällt, so scheidet sich basisches Carbonat von wechselnder Zusammensetzung (*magnesia alba*) aus, während in der Lösung saures Magnesiumcarbonat enthalten ist.

§. 7.

Reactionen der Magnesiumsalze[1]).

Ammoniak fällt einen Theil des gelösten Magnesiums als Hydroxyd, welcher sich bei Zusatz eines Ammoniumsalzes, z. B. des Chlorammoniums, wieder löst. Daher wird eine zuvor genügend angesäuerte Magnesiumlösung durch Ammoniak gar nicht gefällt.

Kali- und Natronlauge scheiden Magnesiumhydroxyd als weissen voluminösen Niederschlag aus.

Kohlensaures Kalium oder Natrium fällt einen Theil des Magnesiums als basisches Carbonat, während saures kohlensaures Magnesium in Lösung bleibt und erst durch Kochen niedergeschlagen wird. Ammoniumsalze verhindern die Fällung durch Alkalicarbonate und lösen einen bereits gebildeten Niederschlag wieder auf.

Kohlensaures Ammonium bewirkt nach einiger Zeit einen weissen krystallinischen Niederschlag.

Phosphorsaures Natrium ($^2/_3$ gesättigtes Orthophosphat) fällt das analoge Magnesiumphosphat als weisses Pulver.

Wird zu einer Magnesiumlösung nach Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak, wobei kein Niederschlag entsteht, noch phosphorsaures Natrium zugefügt, so scheidet sich Magnesiumammoniumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4 + 6\,H_2O$, als weisser, krystallinischer Niederschlag ab.

Bei Anwendung eines arsensauren Salzes statt des Natriumphosphats entsteht ein analog zusammengesetzter Niederschlag.

Verdünnte Schwefelsäure und lösliche Sulfate fällen Magnesiumsalze nicht.

Eine charakteristische Flammenfärbung bewirken die Magnesiumverbindungen nicht.

---

[1]) Mit Magnesiumsulfatlösung auszuführen.

Aluminium.

§. 1.

Eigenschaften des Metalls.

1. Oxydation des Aluminiums.

a. Aluminiumblech oxydirt sich beim Erhitzen nicht. Nur wenn es auf Holzkohle liegend mit der Knallgasflamme (aus Leuchtgas und Sauerstoff) bestrichen wird, beobachtete ich, dass auf der Oberfläche des Metalls ein weisser, moosartiger Ueberzug entsteht, welcher bei fortgesetztem Erhitzen aufschwillt und eine Art Thonerdevegetation bildet. Als Ursache dieser Erscheinung wird die vollkommene Nichtflüchtigkeit des Metalls und des Oxyds zu betrachten sein.

b. Aeusserst dünn geschlagenes Blattaluminium verbrennt, wenn es in die Gasflamme gehalten wird, mit hellem Glanz. Aluminiumfeilspähne, die man sich leicht selbst aus Aluminiumblech herstellen kann, indem man dieses auf der breiten Fläche anfeilt, verbrennen beim Einstreuen in eine blaubrennende Gasflamme mit hellem, weissen Licht, ähnlich dem Magnesiumpulver, doch nicht mit solchem Glanz.

c. Aluminiumblech in einem trocknen Reagenzröhrchen mit etwas Quecksilber erhitzt bleibt fast vollkommen unangegriffen; zerreibt man aber einen Quecksilbertropfen mit Hülfe eines nassen Lederstreifens kräftig auf reinem Aluminiumblech, so bildet sich, wenn auch unsichtbar, eine dünne Amalgamschicht. Dieselbe zersetzt sich an feuchter Luft, und in Folge dessen erhebt sich in einigen Augenblicken von der Oberfläche des Metalls ein weisser, moosartig verästelter Ueberzug von Thonerde, welcher rasch bis zur Höhe von einigen Millimetern emporwächst. Anhauchen befördert jene Oxydationserscheinung.

2. Aluminium und Säuren.

a. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure greifen Aluminiumblech in der Kälte nicht an, beim Erhitzen findet schwache Gasentwicklung statt.

b. Verdünnte Schwefel- und Salpetersäure verhalten sich analog den concentrirten Säuren.

c. Salzsäure, concentrirt oder verdünnt, löst Aluminiumblech unter lebhafter, bald stürmisch werdender Wasserstoffentwicklung.

3. Aluminium und Kali- oder Natronlauge.

Aluminiumblech in Form kleiner Schnitzeln entwickelt beim Erhitzen mit Alkalilaugen sehr lebhaft Wasserstoffgas. Wird der Versuch in einem Reagenzröhrchen ausgeführt, so kann man das Gas an dessen Mündung entzünden.

§. 2.

Aluminiumhydroxyd, $Al_2(OH)_6$.

Aus der Lösung eines Aluminiumsalzes, z. B. des Alauns, fällt Ammoniak Aluminiumhydroxyd, jedoch mit basischem Salz gemengt. Kalilauge verhält sich ebenso, doch löst ein Ueberschuss derselben den anfangs entstandenen Niederschlag wieder auf.

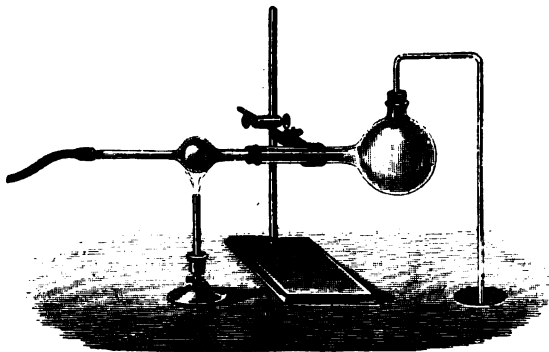
Thonerde, welche aus gefärbten Lösungen niedergeschlagen wird, reisst häufig den Farbstoff mit und entfärbt dadurch die Flüssigkeit. Die betreffenden Versuche sind bei Alaun S. 507 beschrieben.

§. 3.

Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6.

Die Darstellung der wasserfreien Verbindung durch Ueberleiten von Chlorgas über ein Gemenge von wasserfreier Thonerde und fein zertheilter Kohle ist für Vorlesungszwecke zu zeitraubend.

Fig. 273.



Dagegen kann durch Erhitzen von Aluminiummetall in einer von Chlorgas durchströmten Kugelröhre mit Leichtigkeit Aluminiumchlorid erhalten werden. Apparat Fig. 273 eignet sich zu diesem Versuch, dessen Gelingen ein vorheriges Waschen und Trocknen des Chlorgases nicht beansprucht. Etwas zusammengerolltes Aluminiumblech wird in die schwerschmelzbare Kugelröhre gebracht, ein nicht zu langsamer Chlorstrom durchgeleitet und dann die Kugel mit Hülfe einer kräftigen Gasflamme möglichst stark erhitzt. Das Metall erglüht und verbrennt dabei unter Ausstossung weisser, lebhaft glänzender Flämmchen zu einem dichten, weissen Rauch, der sich in den stromab gelegenen Theilen und vorwiegend in der Vorlage als gelbweisser Beschlag ansammelt. Es ist

selbstverständlich nöthig, das aus der Vorlage austretende Chlor in eine Absorptionsflasche oder in den Abzug zu leiten.

Aluminiumchlorid und Wasser.

Wasserfreies Aluminiumchlorid zischt sogleich oder nach einigen Augenblicken unter starker Erhitzung, wenn es mit wenig Wasser bespritzt wird. Zu diesem Versuch kann man das beim Verbrennen von Aluminium in Chlor (s. o.) erhaltene Sublimat verwenden, indem man mit der Spritzflasche etwas Wasser in die Vorlage giesst.

Wasserhaltiges Aluminiumchlorid entsteht beim Auflösen von Aluminium oder Aluminiumhydroxyd in Salzsäure, oder bei der Zersetzung von Aluminiumsulfat mit Chlorbaryum.

§. 4.

Schwefelsaures Aluminium, $Al_2(SO_4)_3$.

1. Alaunbildung.

a. Eine kalte concentrirte Lösung von schwefelsaurem Aluminium (darzustellen durch Uebergiessen des festen Salzes mit wenig Wasser, da man bei umgekehrtem Verfahren: Einbringen des Salzes in Wasser, leicht zu viel des Letzteren anwenden wird), wird mit etwa gleichviel einer kalten gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kalium in einem Kolben vermischt und dessen Inhalt tüchtig geschüttelt. Alsbald entsteht ein weisser, aus kleinen Kryställchen bestehender Niederschlag des Doppelsalzes.

b. Statt des Kaliumsulfats kann auch eine concentrirte Chlorkaliumlösung dienen.

c. Ammonium-Aluminiumalaun scheidet sich beim Vermischen und Schütteln concentrirter Lösungen von schwefelsaurem Aluminium und schwefelsaurem Ammonium als Krystallpulver ab.

2. Eigenschaften des Alauns.

a. Verhalten in der Wärme.

Einige Alaunstückchen werden in einem trocknen Reagenzrohr vorsichtig über der Gaslampe erhitzt. Der entweichende Wasserdampf verdichtet sich an den kälteren Stellen des Reagenzrohres und würde bei seinem Herabfliessen sofortiges Springen des Gefässes veranlassen. Um dies zu vermeiden, halte man das mit der Zange gefasste Reagenzrohr so stark geneigt, dass die Mündung möglichst tiefer liegt als die Alaunkrystalle und beachte, dass die Glaswand unterhalb des Alauns nirgends von der Flamme bespült wird.

Trotz diesen Vorkehrungen ist es doch rathsam, einen Teller unterzustellen, welcher beim plötzlichen Springen des Gefässes dessen Inhalt

sammt den Glassplittern aufnimmt. Der Alaun schwillt beim Erhitzen stark auf und schliesslich bleibt eine poröse, weisse Masse, gebrannter Alaun, zurück.

3. Cubischer Alaun.

Alaunlösung wird vorsichtig mit etwas gelöstem kohlensaurem Kalium versetzt; es entsteht ein weisser Niederschlag von basischem Aluminiumsulfat, welcher sich beim Umschütteln wieder löst. (Aus der Flüssigkeit würde beim Abdampfen cubischer Alaun krystallisiren.)

Erhitzt man diese Lösung zum Kochen, und fügt eventuell noch mehr des Fällungsmittels hinzu, so entsteht ein bleibender Niederschlag von körniger Beschaffenheit; derselbe besitzt die Zusammensetzung des Alaunsteins.

4. Versuche in Beziehung auf die Anwendung des Alauns in der Färberei.

Einige Stunden vor der betreffenden Vorlesung fälle man etwa ein halbes Liter kochend heisser Alaunlösung mit Ammoniak und bringe den gallertartigen Niederschlag, nachdem er durch Decantation mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen ist, auf ein grosses Faltenfilter.

Ferner wird etwas Blauholz mit Wasser in einer Porcellanschale ausgekocht und die erhaltene schwarzrothe Farblösung vom zurückbleibenden Holze abgegossen. Ein halbes Liter dieser frisch bereiteten Flüssigkeit reicht zu den nachstehenden Versuchen aus.

Um die Absorptionsfähigkeit der Thonerde für Farbstoffe zu zeigen, bringe man einige Löffel voll des auf dem Filter befindlichen Niederschlages in einen mit Ausguss versehenen Mörser, füge Farblösung hinzu und zerrühre die tief violett gefärbte Masse. Hierauf ist dieselbe mit etwas Wasser zu verdünnen und zu filtriren; das Filtrat erscheint dann vollkommen farblos, vorausgesetzt, dass die zugefügte Thonerdemenge ausreichend war, allen Farbstoff zu binden. Auf dem Filter bleibt ein violetter Farblack zurück.

Herstellung eines Farblacks.

Blauholzextract wird mit Alaunlösung versetzt und dann Ammoniak zugefügt. War die Alaunlösung ausreichend, so enthält der violette Niederschlag (Farblack) allen Farbstoff, und die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit ist vollkommen entfärbt.

Färbung gebeizter Gewebe.

Weisses Baumwollzeug oder -watte färbt sich in Blauholzabkochung nur ganz schwach, die aufgenommene Farbe lässt sich leicht durch Wasser auswaschen. Ist aber das Zeug zuvor durch $^1/_4$ stündiges Einlegen in eine Lösung von essigsaurem Aluminium (erhalten durch Fällen von Alaunlösung mit Bleiacetat) mit Thonerde imprägnirt worden, so nimmt

es die Blauholzfarbe dauernd auf. Zweckmässig führt man die Färbeversuche mit gebeizter und mit ungebeizter Baumwolle neben einander aus.

Ultramarin.

Für Vorlesungszwecke wird man sich vielleicht darauf beschränken müssen, die fertigen Fabrikproducte vorzuzeigen und die Zersetzung des grünen oder blauen Ultramarins durch Säuren auszuführen. In letzterer Hinsicht bediene man sich concentrirter Salz- oder Schwefelsäure und constatire die Schwefelwasserstoffentwicklung durch einen in Bleilösung getauchten Papierstreifen.

Der Uebergang des grünen Ultramarins in blaues kann, wenngleich mit einigem Zeitverlust, durch Erhitzen in einem Porcellantiegel, Aufwerfen von Schwefelstückchen und öfterem Umrühren mit einem Glasstab ausgeführt werden. Auch durch Erhitzen grünen Ultramarins in einer Kugelröhre oder Verbrennungsröhre im Chlorstrom ist die Umwandlung in Blau zu bewerkstelligen. Das Chlorgas muss zuvor durch Wasser geleitet und dann getrocknet werden, damit durch anwesende Salzsäure das Ultramarin nicht zerstört wird.

Die Gewinnung des rothvioletten Ultramarins nach dem Zeltner'schen Verfahren durch Erhitzen von blauem Ultramarin im Chlorstrom auf 170° kann in gleicher Weise ausgeführt werden, erfordert aber doch längere Zeit, als man dem Versuch wohl opfern möchte.

Der Uebergang des käuflichen violetten Ultramarins in blaues Ultramarin durch Erhitzen im Wasserstoffstrom geht dagegen leicht und rasch von statten.

Jedenfalls hat man im Voraus zu prüfen, ob sich mit den zur Verfügung stehenden Ultramarinsorten die beschriebenen Umwandlungen leicht ausführen lassen, da nicht alle Sorten des Handels gleich reactionsfähig sind und auch häufig fremde Beimischungen enthalten.

Seltene Erdmetalle.

Die Verbindungen des Indiums wird man in Vorlesungen nur durch die von ihnen bewirkte, prächtig blaue Flammenfärbung charakterisiren und vom Beryllium etwa die dasselbe vom Aluminium unterscheidende Reaction seiner Salze zu Ammoniumcarbonat ausführen.

Der durch Ammoniumcarbonat erzeugte weisse Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Die klare Lösung scheidet beim Kochen wieder alles Beryllium als basisches Carbonat ab.

Hinsichtlich der Verbindungen der seltenen Erdmetalle: Yttrium, Erbium, Cer, Lanthan und Didym sind keine Vorlesungsversuche zu verzeichnen; eventuell wird man einige Reactionen ausführen.

Die Beobachtung der Absorptionsspectren der Erbin- und Didymlösungen lässt sich subjectiv und bei Anwendung elektrischen Lichtes wohl auch objectiv gut ausführen.

Jo Lure May 18 - '91.

SCHWERMETALLE.

Zink.

§. 1.

Eigenschaften des Metalls.

1. Sprödigkeit in der Hitze.

Dass Zink über 200° sehr spröde ist, lässt sich in der Weise darthun, dass man Stücke einer dicken gegossenen Zinkplatte (in welcher Form das Metall im Handel vorkommt) über der dreifachen Gasflamme möglichst stark erhitzt, und dann auf dem Ambos mit einem schweren Hammer zerschlägt; das Metall zerbröckelt vollständig. Die Anwendung in solcher Weise erhaltener, nussgrosser Zinkbrocken statt der Granalien zur Füllung constanter Wasserstoffentwicklungsapparate habe ich bereits (s. S. 285, Anmerkung) empfohlen.

2. Verbrennlichkeit.

Etwa eine viertel Stunde bevor der Versuch gezeigt werden soll, wird ein zur Hälfte mit Zink gefüllter hessischer Tiegel, dessen Oeffnung durch einen Schieferstein bedeckt ist, in ein starkes Holzkohlenfeuer gestellt. Befindet sich im Hörsaal oder dem unmittelbar anstossenden Vorbereitungszimmer keine gute Heerdfeuerung, so dient zweckmässiger

Weise ein aus Eisenblech gefertigter Windofen, welcher nach Entfernung des zuvor aufgesetzt gewesenen Doms in den Hörsaal gebracht werden kann, sobald die Verbrennung des Zinks gezeigt werden soll.

Vorher muss man sich jedoch überzeugt haben, dass nach Wegnahme des den Tiegel bedeckenden Schiefersteins das Zink sich sofort entzündet, wenn mittelst eines eisernen Hakens die obere Oxydschicht durchstossen wird.

Im Hörsaal hebt man den starkglühenden Tiegel mit der Zange aus dem Ofen und entfernt mit einem eisernen Haken oder Löffel die schwammige Oxydmasse, welche die Oberfläche des Metalls bedeckt. Letzteres verbrennt dann mit bläulichweisser Flamme, während das die Tiegelwände überziehende Zinkoxyd ein intensiv grünlichweisses Licht ausstrahlt. Das aus der russenden [1]) Zinkflamme sich erhebende Oxyd erfüllt bald die Luft des Saales mit kleinen Flöckchen (*lana philosophica*).

Eine charakteristische Zinkflamme erhielt ich in einfacher Weise durch Anzünden eines Gemisches von 2 Thln. Zinkstaub und 1 Thl. trocknem gepulvertem Kaliumchlorat.

Es entsteht eine weissgelbe, starken weissen Rauch ausstossende Flamme, während als Rückstand Zinkoxyd hinterbleibt, welches der hohen Temperatur wegen anfangs lebhaft gelb gefärbt ist, aber bald weiss wird.

Nach Gramp soll ein Büschel locker zusammengeballter Zinkdrehspähne sich in der Gasflamme entzünden lassen und unter Bildung einer grossen grünlichen Flamme abbrennen.

3. Zink und Säuren.

Wird granulirtes Zink mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure übergossen, so entwickelt sich Wasserstoff.

Verdünnte und concentrirte Salpetersäure erhitzt sich mit Zink und verursacht stürmische Gasentwicklung. (Die Zusammensetzung des entweichenden Gases ist je nach Concentration und Temperatur der Säure eine verschiedene: Stickoxyd, Stickoxydul, Stickstoff etc.) Gleichzeitig bildet sich auch Ammoniumnitrat.

4. Zink und die Hydroxyde der Alkalimetalle.

Zinkstaub mit Natronlauge erhitzt entwickelt deutlich Wasserstoffgas. Die Reaction ist jedoch zu schwach, um aus weiterer Entfernung wahrgenommen zu werden. Nimmt man indess elektrische Spannung zu Hülfe, und taucht in den Zinkstaub einen Kupferdraht, so entwickeln sich an diesem die Gasblasen mit grösserer Lebhaftigkeit.

Kalilauge in einem Kölbchen mit einem Gemisch von Zinkstaub mit Eisenpulver erhitzt, giebt noch kräftigere Wasserstoffentwicklung (s. S. 65.)

---

[1]) Die Zinkflamme russt, weil ihr Verbrennungsproduct ein fester, nichtflüchtiger Körper ist.

5. Zink und die Salzlösungen vieler Schwermetalle.

Aus den Lösungen der Salze des Kupfers, Bleis, Zinns, Silbers, Golds etc. scheidet Zink die betreffenden Metalle als solche, zum Theil in schwammartigem Zustand, ab; ein in Kupfersulfatlösung getauchtes blankes Zinkblech überzieht sich alsbald mit rothem Kupfer. Siehe auch bei Blei etc.

§. 2.

Zinkoxyd und -hydroxyd, ZnO und $Zn(OH)_2$.

1. Darstellung

des Oxyds durch Verbrennen von Zink s. o. Beim Glühen von kohlensaurem oder salpetersaurem Zink hinterbleibt Zinkoxyd.

2. Farbenänderung beim Erhitzen.

Etwas Zinkoxyd wird in einem trocknen Reagenzrohr über einer kräftigen Gasflamme stark erhitzt. Das Oxyd nimmt hierbei eine gelbe Farbe an; beim Erkalten stellt sich das ursprüngliche Weiss wieder her.

3. Zinkhydroxyd

scheidet sich beim Vermischen der Lösung eines Zinksalzes mit wenig Natronlauge als ein weisser, lockerer Niederschlag aus, welcher sich in Säuren, aber auch in überschüssiger Natronlauge mit Leichtigkeit wieder auflöst.

§. 3.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$.

Die wasserfreie Verbindung entsteht synthetisch beim Verbrennen geschmolzenen Zinks in Chlorgas. Der Versuch ist in dem Apparat, Fig. 273, S. 505, auszuführen. In die schwerschmelzbare Kugelröhre kommt ein Stückchen Zink, dann wird Chlorgas in raschem Strom durchgeleitet und dabei die Kugel so stark wie möglich durch eine kräftige Gaslampe erhitzt. Das Metall schmilzt und über seiner Oberfläche erhebt sich eine eigenthümlich fahlweisse Flamme, während dichter weisser Rauch in die Vorlage tritt und sich dort zu einem weissen Beschlag verdichtet.

Wasserhaltiges Zinkchlorid wird beim Auflösen von Zink, Zinkoxyd oder Zinkcarbonat in Salzsäure erhalten.

Zinkoxychlorid, dargestellt durch Zusammenreiben von Zinkoxyd mit concentrirter Zinkchloridlösung, bildet eine alsbald erstarrende weisse Masse, die desshalb als Kitt Verwendung findet.

§. 4.

Zinksulfid, ZnS.

Wasserhaltiges Sulfid, $ZnS + H_2O$, scheidet sich als weisser Niederschlag aus, wenn eine Zinksalzlösung mit Schwefelammonium, oder eine alkalische Zinklösung z. B. von Zinkhydroxyd in Natronlauge mit Schwefelwasserstoffwasser vermischt wird. Auch aus der Lösung von essigsaurem Zink wird Schwefelzink durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden.

§. 5.

Schwefelsaures Zink, $ZnSO_4$

entsteht beim Auflösen von Zink, Zinkoxyd, oder Carbonat in verdünnter Schwefelsäure.

§. 6.

Kohlensaures Zink.

Natriumcarbonat fällt die Lösung der Zinksalze, wobei basische Carbonate des Zinks ausgeschieden werden.

§. 7.

Reactionen der Zinksalze.

Schwefelwasserstoff fällt angesäuerte Zinklösungen nicht, wohl aber die Lösung von essigsaurem Zink und diejenige von Zinkoxyd in Natronlauge.

Ammoniumsulfid schlägt weisses Zinksulfid nieder.

Das ausgeschiedene Zinksulfid ist leichtlöslich in verdünnter Salzsäure, nicht aber in Essigsäure.

Ammoniak und Alkalien fällen weisses Zinkhydroxyd, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst.

Natriumcarbonat bewirkt die Fällung eines weissen basischen Zinkcarbonats.

Ammoniumcarbonat verhält sich ebenso, der Niederschlag ist aber im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Natriumphosphat ($^2/_3$ gesättigtes) fällt normales phosphorsaures Zink als weisses, in Säuren lösliches Pulver.

Cadmium.

§. 1.

Gewinnung des Metalls.

1. **Ausfällung des Metalls aus seinen Lösungen durch Zink.**

Zur Gewinnung des Cadmiums aus dem cadmiumoxydhaltigen Zinkoxyd, welches beim Destilliren des Rohzinks zunächst in die Vorlagen gelangt, löst man die Oxyde in Salzsäure und fällt das Cadmium durch Zink aus. Diese Reduction des Cadmiums lässt sich leicht beim Eintauchen einer Zinkstange oder eines Zinkblechstreifens in die Lösung eines Cadmiumsalzes, z. B. des Sulfats beobachten. Das Zink bedeckt sich nach wenigen Augenblicken mit glänzenden, grauen Cadmiumblättchen.

2. **Die Destillation des Cadmiums** kann in einer Verbrennungsröhre im Lampenofen vorgenommen werden. Die etwa 40 cm lange Röhre wird am einen Ende zu einer offenen Spitze ausgezogen, mit etwa 5 bis 10 g Cadmium gefüllt und mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung gesetzt. Zur Beurtheilung der Stromstärke und um das Gas zu trocknen, sollte dasselbe zunächst eine Schwefelsäure-Trockenflasche passiren, ehe es in das weite Ende der Röhre eintritt.

Es ist zweckmässig, das Metall etwa in die Mitte der Röhre zu legen und den stromauf gelegenen Röhrentheil ebenfalls zum Glühen zu erhitzen, da sonst der rasche Wasserstoffstrom das geschmolzene Metall zu sehr abkühlen würde.

Man erhitzt möglichst stark und lässt das Wasserstoffgas in ziemlich lebhaftem Strom durchgehen. Es bildet sich in dem stromabwärts gelegenen kälteren Röhrentheil ein Beschlag kleiner Metalltröpfchen, die grösstentheils kugelig erstarren, theilweise aber jedes für sich einen Krystall mit glänzenden Flächen des regulären Systems bilden, wie mit Hülfe einer Loupe zu bemerken ist. Weiter stromab lagert sich ein grauer Cadmiumstaub. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten. Der Versuch kann wohl in der Vorlesung selbst ausgeführt werden, doch sieht das Auditorium nur die Dispositionen und später das fertige Product.

§. 2.

Cadmiumoxyd und -hydroxyd, CdO und $Cd(OH)_2$.

Darstellung des Oxyds.

Trocknes kohlensaures Cadmium wird in einem Reagenzrohr über der Gasflamme erhitzt; unter Kohlensäureabgabe geht das weisse Pulver in braunes Oxyd über.

Cadmiumhydroxyd

wird als weisser Niederschlag beim Vermischen einer verdünnten Cadmiumsalzlösung mit Kali- oder Natronlauge erhalten. Ein Ueberschuss des Alkalis löst den Niederschlag nicht auf.

§. 3.

Cadmiumsulfid, CdS.

1. Darstellung.

Die Lösung eines Cadmiumsalzes wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, wobei sich Cadmiumsulfid als intensiv gelber Niederschlag abscheidet, welcher in kalten verdünnten Mineralsäuren und in Ammoniumsulfid unlöslich ist.

2. Farbenänderung beim Erhitzen.

Gefälltes trocknes Cadmiumsulfid ist in einem trocknen Reagenzröhrchen unter stetem Drehen über der Gaslampe zu erhitzen. Das Sulfid wird zunächst rothbraun und dann carmoisinroth; lässt man hierauf erkalten, indem man das dunkelrothe Pulver z. B. auf einen Porcellanteller ausgiesst, so nimmt es sofort wieder seine ursprüngliche gelbe Farbe an.

§. 4.

Reactionen der Cadmiumsalze.

Zink fällt metallisches Cadmium (s. o.).

Schwefelwasserstoff oder Ammoniumsulfid fällen gelbes, in kalten verdünnten Säuren und Alkalisulfiden unlösliches Cadmiumsulfid.

Natronlauge schlägt aus den Lösungen der Cadmiumsalze weisses Cadmiumhydroxyd nieder, welches in überschüssiger Lauge unlöslich, dagegen in Ammoniak leicht löslich ist.

Ammoniumcarbonat bewirkt einen nur wenig im Ueberschuss löslichen, weissen Niederschlag von Cadmiumcarbonat.

Gewöhnliches Natriumphosphat (Dinatriumorthophosphat) fällt weisses Cadmiumphosphat.

Blei.

§. 1.

Abscheidung des Metalls aus seinen Salzlösungen.

Zink scheidet aus Bleilösungen metallisches Blei in Krystallblättern aus.

Einen Glascylinder fülle man grösstentheils mit einer recht stark verdünnten Bleizuckerlösung und hänge über Nacht einen breiten, aber nicht bis zum Boden des Cylinders reichenden Streifen blanken Zinkblechs in die Lösung. Der entstehende Bleibaum fällt weniger leicht ab, wenn man das Zinkblech an beiden Rändern mit einigen sägeartigen Auszackungen versehen hat, die sich mit Hülfe einer Scheere leicht herstellen lassen. Zweckmässigerweise biegt man das obere Ende des Zinkstreifens etwas um und hängt es über einen Glasstab, der auf der Mündung des Cylinders ruht. Je verdünnter die Bleizuckerlösung ist, um so langsamer findet die Metallausscheidung statt, um so grossblättriger fällt aber der Bleibaum aus.

In der Vorlesung selbst kann man bei Anwendung einer concentrirteren Bleizuckerlösung die Bildung des Bleibaums in 5 bis 10 Minuten vor sich gehen lassen; noch rascher, von weitem sichtbar wachsend, tritt die Metallausscheidung bei Zuhülfenahme des galvanischen Stroms ein.

Zu diesem Zweck wird ein Glascylinder mit ziemlich concentrirter Bleizuckerlösung gefüllt und diese durch Zusatz von etwas Salpetersäure besser leitend gemacht. Zwei schmale Bleistreifen, in die Flüssigkeit getaucht, dienen als Elektroden einer kräftigen Batterie; sowie der Strom geschlossen wird, bedeckt sich der mit dem Zinkende der Batterie verbundene Bleistreifen mit den Flittern ausgeschiedenen Bleis. Nach kurzer Zeit erreicht der so entstehende Bleibaum einen ziemlichen Umfang.

Statt der Bleistreifen können auch Bleidrähte benutzt werden; der Baum wird dann regelmässiger, wächst aber langsamer. Kupferdrähte verursachen unwillkommene Blaufärbung der Flüssigkeit.

Oxyde des Bleis.

§. 2.

Bleisuboxyd, Pb_2O.

1. Darstellung.

Ein kleines Kölbchen wird zur Hälfte mit trocknem oxalsaurem Blei gefüllt, mit einem durchbohrten Kork, der eine kleine Glasröhre trägt, verschlossen und unter stetem Umdrehen und Schütteln direct über der Gasflamme erhitzt. Die Temperatur im Innern des Gefässes darf 300° nicht überschreiten. Unter Entwicklung von Kohlenoxyd- und Kohlensäuregas geht das oxalsaure Blei allmälig in ein sammtschwarzes bis grauschwarzes Pulver, das Suboxyd, über. Ist — der Farbe nach zu urtheilen — die Reaction gleichmässig vollendet, so entfernt man die Lampe und schiebt einige Augenblicke später über das in dem Kork befindliche Röhrchen ein Stück Gummischlauch, der durch ein Glasstäbchen

oder einen Quetschhahn geschlossen ist. Erst nach völligem Erkalten darf der Inhalt des Kölbchens an die Luft gebracht werden.

Zweckmässig bereitet man das Suboxyd auf diese Weise schon vor der Vorlesung, um dasselbe zu dem folgenden Versuch verwenden zu können, im Fall die Bereitung während der Stunde selbst (in einem Reagenzrohr) durch Uebereilung u. s. w. nur mangelhaft gelingen sollte.

2. Verglimmen an der Luft.

Das Bleisuboxyd verglimmt beim Erhitzen auf einem Metallblech unter Sauerstoffaufnahme zu rothgelbem Bleioxyd. Ist die Glüherscheinung des in dünner Schicht auszubreitenden Suboxyds eingetreten, so kann die Lampe entfernt werden.

§. 3.

Bleioxyd, PbO.

Darstellung.

a. Aus Bleinitrat.

Gepulvertes und getrocknetes salpetersaures Blei entwickelt beim Glühen in einem kleinen Porcellantiegel oder Reagenzrohr Sauerstoff (durch einen glimmenden Holzspahn zu erkennen) und Stickstoffdioxyd in rothbraunen Dämpfen; gelbes Bleioxyd bleibt als Rückstand.

b. Aus Bleicarbonat.

Normales oder basisches Carbonat (Bleiweiss) geht beim Erhitzen im trocknen Reagenzrohr in gelbes Oxyd über, während Kohlensäure austritt, wie durch einen brennenden Spahn erkannt werden kann.

Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$.

Darstellung.

Die Lösung eines Bleisalzes ist mit Ammoniak, Kali- oder Natronlauge zu versetzen. Bleihydroxyd scheidet sich als weisser Niederschlag aus, der in einem Ueberschuss der Laugen leicht löslich ist.

§. 4.

Mennige, Pb_3O_4.

Eigenschaften.

Mennige wird beim Erhitzen immer dunkler bis fast schwarz; während des Abkühlens tritt die rothe Farbe wieder hervor. Nur ganz wenig Mennige (einige Messerspitzen voll) erhitze man in einem trocknen Probir-

röhrchen und schütte das dunkel gewordene Pulver zur raschen Abkühlung auf einen kalten Porcellanteller.

Mennige löst sich in überschüssigem kaltem Eisessig; diese Lösung, frisch bereitet, entfärbt Indigolösung sofort.

Mit Salzsäure erwärmt entwickelt Mennige Chlorgas; mit Salpetersäure zerfällt sie in Superoxyd und in sich auflösendes Nitrat.

§. 5.

Bleisesquioxyd (?), Pb_2O_3.

Darstellung.

Bleiacetatlösung wird mit überschüssiger Natronlauge versetzt, der entstandenen klaren, Bleioxydnatron enthaltenden Flüssigkeit Chlornatronlösung (Javelle'sche Lauge) zugefügt und dann zum Sieden erhitzt. Bleisesquioxyd scheidet sich als gelber Niederschlag aus, welcher auch die Glaswand mit einer festhaftenden gelben Haut überzieht. Bei Anwendung von Chlorkalklösung wird anfangs Calciumcarbonat gefällt, da die Natronlauge stets Carbonat enthält; beim schwachen Erhitzen wird der Niederschlag durch das Bleisesquioxyd gelb, welches bei mehr Chlorkalk endlich in Superoxyd übergeht.

§. 6.

Bleisuperoxyd, PbO_2.

1. Darstellung.

a. Mennige wird mit verdünnter Salpetersäure in einem Reagenzröhrchen oder Kölbchen erhitzt; sofort geht die rothe Farbe in die dem Hyperoxyd eigenthümliche braune über.

b. Bleizuckerlösung wird mit einem Ueberschuss von Chlorkalklösung oder Javelle'sche Lauge in einem Kölbchen erhitzt. Zuerst scheidet sich ein weisser Niederschlag (Chlorblei) ab, der sofort in tiefbraunes Bleihyperoxyd übergeht.

2. Oxydirende Wirkungen.

a. Mit sehr wenig (etwa dem sechsten Theil seines Gewichts) Schwefelblumen im Mörser zusammengerieben, bewirkt das trockne Hyperoxyd Entzündung und glänzende Verbrennung des Schwefels. Man verwende nur wenige Messerspitzen der Gemengtheile auf einmal zu einem Versuch und bewahre das Gemisch, seiner leichten Selbstentzündlichkeit wegen, niemals auf. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Versuch nur gelingt, wenn die relative Menge des zugesetzten Schwefels eine sehr minimale ist.

b. In trocknem Schwefligsäuregas verwandelt sich Bleihyperoxyd unter Erglühen in weisses Bleisulfat.

Das auf irgend eine Art dargestellte und in bekannter Weise scharf getrocknete Schwefligsäuregas leitet man am besten plötzlich in starkem Strom durch eine trocknes Bleisuperoxyd enthaltende Kugelröhre.

Da der bei Entwicklung des Gases aus Kupfer und Schwefelsäure oder durch Erhitzen der wässrigen schwefligen Säure erhaltene Gasstrom anfangs sehr schwach ist und das Bleihyperoxyd ohne Glüherscheinung zerlegt, so leite man das Gas zuerst in den Abzug oder in ein mit Natronlauge gefülltes Gefäss, bis der Gasstrom genügende Stärke besitzt. Dann erst verbinde man das Gasleitungsrohr durch einen kurzen Kautschukschlauch mit der Kugelröhre.

Eine solche, ebenfalls mit Hyperoxyd gefüllte Röhre dürfte zur Reserve bereit zu legen sein. (Ueber eine andere Modification dieses Versuchs siehe S. 260, e, α.)

c. In Schwefelwasserstoffgas gelangt Bleihyperoxyd gleichfalls zum Glühen, und wenn die Luft Zutritt hat, findet Entzündung des nachströmenden Gases statt. Das aus Schwefeleisen und verdünnter Schwefelsäure in einer gewöhnlichen Woulff'schen Flasche entwickelte Gas lässt man, wenn alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist, direct auf trocknes Bleihyperoxyd strömen, welches sich in einem Schälchen oder Löffel befindet. Sofort tritt Entzündung des Schwefelwasserstoffgases ein. Da immer nur die Oberfläche des Bleihyperoxyds zersetzt wird, so kann man den durch momentanes Zudrücken eines zur Verbindung dienenden Gummischlauchs wieder ausgelöschten Gasstrom noch viele Mal mit demselben kleinen Hyperoxydquantum entzünden, wenn man dasselbe durch Umrühren stets wieder mit einer frischen Oberfläche versieht.

d. Mit Schwefelsäure erhitzt entwickelt Bleihyperoxyd Sauerstoffgas. (Charakteristisch für Hyperoxyde.) Bleihyperoxyd wird in einem Kölbchen (oder Reagirrohr) mit englischer Schwefelsäure übergossen, die Masse gleichförmig durchgerührt und auf dem Drahtnetz erhitzt. Das freiwerdende Sauerstoffgas erkennt man mit Hülfe eines glühenden Holzspahns.

e. Mit concentrirter Salzsäure erwärmt entwickelt Bleihyperoxyd Chlorgas. Dieser Versuch wird in der nämlichen Weise wie der vorige ausgeführt. Das an der grünen Farbe schon kenntliche Chlorgas kann durch seine Eigenschaft, einen Streifen blauen Lackmuspapiers zu bleichen, charakterisirt werden.

§. 7.

Chlorblei, $PbCl_2$.

1. Bildungsweisen.

a. Bleioxyd löst sich beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf und aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten (durch

Eingiessen in einen grossen Kolben zu befördern) Chlorblei als Krystallpulver aus.

b. Die kalte concentrirte Lösung eines Bleisalzes (z. B. des essigsauren Bleis) erzeugt mit Chlorwasserstoffsäure oder den Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium etc. einen weissen krystallinischen Niederschlag von Chlorblei.

2. Eigenschaften.

a. Der von der obenstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen befreite Niederschlag löst sich in concentrirter Salzsäure; Zusatz von Wasser fällt das gelöste Chlorblei wieder aus.

b. Gefälltes Chlorblei, von der Hauptmenge der Flüssigkeit durch Abgiessen derselben getrennt, wird in einem Kölbchen oder Probirröhrchen mit heissem destillirtem Wasser übergossen, resp. wenn nöthig zum Sieden erhitzt. Ist völlige Lösung eingetreten, so giesse man die Flüssigkeit in einen grossen Glaskolben, indem man die Wände desselben gleichmässig bespült. Sehr bald, wenn nicht augenblicklich, scheidet sich das gelöst gewesene Chlorblei in krystallinischen Massen aus. Lässt man die heisse Lösung desselben (etwa in einem grossen Uhrglas) allmälig erkalten, so erhält man leicht schön krystallisirte Nadeln oder Blättchen des rhombischen Systems.

§. 8.

Bromblei, $PbBr_2$.

Die Lösung eines Bleisalzes ist mit der Lösung von Bromkalium oder -natrium zu fällen. Der weisse krystallinische Niederschlag von Bromblei löst sich in heissem Wasser und scheidet sich beim Abkühlen in glänzenden Krystallnadeln wieder aus. Der Versuch kann analog wie bei Chlorblei ausgeführt werden.

§. 9.

Jodblei, PbJ_2.

1. Darstellung.

Die Lösung eines Bleisalzes ist mit der Lösung von Jodkalium zu zersetzen. Es resultirt ein gelber Niederschlag von Jodblei.

Werden Bleischnitzel mit Jodwasserstoffsäure einige Augenblicke erhitzt, so löst sich viel Blei; Zusatz von kaltem Wasser bewirkt Ausfällung des in der Jodwasserstoffsäure gelösten Jodids.

2. Eigenschaften.

a. Farbenänderung beim Erhitzen.

Trocknes Jodblei in einem Reagenzröhrchen erhitzt färbt sich immer dunkler bis braunroth; beim Erkalten (durch Ausschütten auf einem Porcellanteller zu beschleunigen) kehrt die gelbe Farbe wieder zurück.

b. Löslichkeit in Wasser.

Gefälltes Jodblei, von der überstehenden Lösung durch Abgiessen derselben getrennt, wird mit kaltem Wasser in einem Reagenzröhrchen durch einmalige Decantation ausgewaschen, dann mit relativ viel destillirtem Wasser zum Sieden erhitzt und die von etwa ungelöstem Niederschlag klar in einen grossen Kolben oder eine Glasschale abgegossene Jodbleilösung zum Krystallisiren hingestellt. In wenigen Minuten bildet sich ein Haufwerk goldglänzender Krystallblättchen.

c. Löslichkeit in Jodkalium.

Jodblei löst sich leicht in etwas concentrirter Jodkaliumlösung. Wasser scheidet aus dieser Lösung das Jodblei als gelben schimmernden Krystallniederschlag aus.

§. 10.

Schwefelblei, PbS.

1. Bildungsweisen.

a. Die Lösung eines Bleisalzes wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt.

b. Durch Reduction von Bleisulfat beim Erhitzen im Wasserstoffstrom siehe S. 281, β.

2. Verhalten gegen Säuren und Schwefelammonium.

Der schwarze Niederschlag von Schwefelblei löst sich weder in zugefügten verdünnten Säuren, noch in Schwefelammonium.

Trocknes Schwefelblei (auch feingeriebener Bleiglanz) in einem Kölbchen mit rother rauchender Salpetersäure übergossen, wird unter Aufschäumen und Dampfentwicklung zu weissem Bleisulfat oxydirt.

§. 11.

Salpetersaures Blei, $Pb(NO_3)_2$.

1. Darstellung.

Fein geschnittenes Blei wird in einem Kölbchen mit concentrirter Salpetersäure auf dem Drahtnetz erwärmt. Unter Entwicklung rother

Dämpfe entsteht das salpetersaure Salz, welches sich zum grossen Theil als weisses Krystallpulver abscheidet.

Bleioxyd löst sich beim Erwärmen leicht in verdünnter Salpetersäure.

2. Zersetzung durch Hitze. Siehe S. 516, §. 3.

§. 12.

Schwefelsaures Blei, $PbSO_4$.

1. Darstellung.

Die Lösung eines Bleisalzes ist mit verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen.

2. Löslichkeit in concentrirter Schwefelsäure.

Gefälltes und getrocknetes schwefelsaures Blei löse man unter Erwärmen in concentrirter Schwefelsäure auf, die sich in einem Kölbchen befindet. Die erhaltene Lösung, langsam in viel destillirtes Wasser unter stetem Umrühren eingegossen, scheidet das aufgenommene Bleisulfat als weissen Niederschlag wieder ab.

Rohe englische Schwefelsäure giesse man langsam in viel destillirtes Wasser, welches in einem Becherglas enthalten ist und durch Umrühren in Bewegung gesetzt wird. War die Säure, wie dies häufig der Fall ist, bleihaltig, so entsteht eine weisse, durch Bleisulfat verursachte Trübung.

§. 13.

Kohlensaures Blei.

1. Normales.

Darstellung. Die Lösung irgend eines Bleisalzes wird mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Natrium in der Kälte zersetzt. Der entstehende weisse Niederschlag besitzt die Formel $PbCO_3$.

2. Basisches Bleicarbonat von wechselnder Zusammensetzung. Bleiweiss.

Darstellung. Bleiessig, erhalten durch Kochen von Bleizuckerlösung mit Bleioxyd (Bleiglätte) und rasches Filtriren der Flüssigkeit, wird durch Kohlensäure zerlegt, indem man dieses Gas in einer etwas weiten Röhre bis auf den Boden eines zum Theil mit Bleiessig

gefüllten Cylinders leitet. Die vom niedergefallenen Bleiweiss abfiltrirte Flüssigkeit kann mit Bleioxyd gekocht, wiederum eine ziemliche Menge desselben auflösen; Kohlensäure fällt abermals Bleiweiss u. s. f. Zur Demonstration der Bleiweissfabrikation nach dieser Methode genügt die einmalige Ausfällung durch Kohlensäure.

§. 14.

Reactionen der Bleisalze.

Chlorwasserstoffsäure erzeugt einen weissen krystallinischen Niederschlag von Chlorblei, löslich in heissem Wasser.

Jodkaliumlösung: Gelber Niederschlag von Jodblei.

Ammoniakflüssigkeit: Weisser Niederschlag von Bleihydroxyd resp. basischem Salz.

Natronlauge: Weisser Niederschlag von Bleihydroxyd, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.

Verdünnte Schwefelsäure liefert einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Blei.

Chromsaures oder dichromsaures Kalium: Gelber Niederschlag von Bleichromat, löslich in viel erwärmter Natronlauge. Aus dieser Lösung scheiden verdünnte Säuren das Chromgelb unverändert wieder aus.

Kohlensaures Natrium: Weisser Niederschlag von kohlensaurem Blei.

Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium: Schwarzer, in verdünnten Säuren und Schwefelammonium unlöslicher Niederschlag von Schwefelblei. Selbst bei sehr grosser Verdünnung der Bleilösung erzeugt Schwefelwasserstoff noch deutlich erkennbare Braunfärbung.

Kupfer.

§. 1.

Abscheidung des Metalls aus seinen Verbindungen.

1. Reduction des Kupferoxyds.

Trocknes Kupferoxyd wird durch Wasserstoff und durch Kohlenoxyd in der Rothglühhitze leicht reducirt. Die Ausführung darauf bezüglicher Versuche siehe S. 114, 2. und 3. resp. S. 402, c.

2. Kupfergewinnung durch Glühen der Kupfersalze organischer Säuren.

Viele Kupfersalze organischer Säuren hinterlassen beim Erhitzen metallisches Kupfer in feiner Zertheilung. Oxalsaures Kupfer verwandelt sich beim Erhitzen in einem trocknen Reagenzrohre zunächst in eine kohlige Masse, welche alsbald in moossartig zertheiltes metallisches Kupfer von heller Farbe übergeht. Dieses Kupfer ist so leicht zur Oxydation geneigt, dass es, bei Luftzutritt erhitzt, sich sofort oxydirt und dabei die prächtigsten Anlauffarben, gelb, dunkelroth, violett und blau zeigt.

Grünspahn (essigsaures Kupfer) verhält sich ähnlich wie das oxalsaure Salz, nur entweichen anfangs theerige Dämpfe, welche zuletzt eine röthliche Farbe in Folge mitgerissenen Kupferstaubes annehmen. Damit das Reagenzrohr durch die von den kälteren Theilen herabrinnende Flüssigkeit nicht zertrümmert wird, ist es in einer fast horizontalen, mit der Mündung etwas nach vorn geneigten Lage mit Hülfe einer Klammer festzuhalten.

3. Abscheidung des Metalls aus seinen Salzlösungen.

a. Durch Natriumamalgam.

Kupfersulfatlösung entfärbt sich rasch auf Zusatz von festem Natriumamalgam. Dabei entsteht röthlich gelbes Kupferamalgam.

b. Durch Eisen und Zink.

In eine mit etwas verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerte Kupfersulfatlösung wird ein blanker (fettfreier) Streifen von Eisenblech oder Zinkblech eingetaucht. Nach wenigen Augenblicken ist das Metall, soweit es von der Lösung benetzt war, mit einer rothen Kupferschichte überzogen, die sich aber ziemlich leicht durch Reiben ablösen lässt. Bei längerem Verweilen des Eisens oder Zinks in der Flüssigkeit schlägt sich sämmtliches Kupfer aus derselben in Form eines braunrothen Pulvers nieder, welches beim Reiben in einem Mörser Metallglanz erhält.

Das so zu erhaltende, für verschiedene Versuche brauchbare Kupferpulver ist rasch durch Decantation auszuwaschen, dann mit Alkohol abzuspülen und am besten im Wasserstoffstrom zu trocknen, da es sich sehr leicht zu Kupferoxydul oxydirt.

c. Durch den galvanischen Strom.

Taucht man ein Platinblech in eine angesäuerte Kupfersulfatlösung, und berührt es in der Flüssigkeit mit einem Zinkstäbchen (oder Zinkblechstreifen), so überzieht sich nicht das Zink, sondern das Platinblech nach wenigen Augenblicken mit einer festhaftenden, schön roth gefärbten Kupferschichte.

An die Poldrähte einer schwachen galvanischen Batterie (ein Element genügt) befestigt man Platinplatten in leitender Verbindung. (Am einfachsten ist es, ein Loch in das Platinblech zu schlagen, den hakenförmig gebogenen Draht hindurch zu schieben, so dass das Blech im Haken hängt und nun letzteren auf einer glatten Metallunterlage breit zu hämmern. Zweckmässig ist es Platindraht zu verwenden, da derselbe beim Eintauchen in die der Elektrolyse zu unterwerfende Flüssigkeit nicht angegriffen wird. Ein solches mit Platindraht versehenes Plattenpaar kann bei den verschiedensten Versuchen Verwendung finden.) Um die Elektrolyse des Kupfersulfats zu zeigen, wird das mit der galvanischen Batterie in Verbindung stehende Plattenpaar in ein mit Kupfersulfatlösung gefülltes Becherglas getaucht. Die den positiven Pol (Zinkende der Batterie) bildende Platinplatte ist in einem Augenblick überkupfert, während die andere Platte ihre reine Platinoberfläche behält.

Wechselt man hierauf die Platten, indem man die verkupferte Platte nun mit dem negativen (Kohlenpol) und die rein gebliebene Platte mit dem positiven (Zink-) Pol verbindet, so überzieht sich letztere mit Kupfer, während erstere nach kurzer Zeit ihres Kupferüberzuges beraubt ist. Lässt man den Strom längere Zeit die Kupferlösung passiren, so wird letztere immer ärmer an Kupfer und entfärbt sich daher. Dass am negativen Pol Sauerstoff entwickelt wird, kann am besten bei Verwendung einer V-Röhre (s. Fig. 90, S. 134) beobachtet werden. Nach einigen Minuten (je nach der Stärke des Stromes) ist die über der Flüssigkeit im betreffenden Röhrenschenkel befindliche Luft so sauerstoffreich geworden, dass ein glimmender Holzspahn sich in ihr entflammt.

Auch der Apparat Fig. 144, S. 203, kann zu diesem Versuch benutzt werden, wobei man den Sauerstoff sich im geschlossenen Schenkel entwickeln lässt. Bezüglich der weiteren Handhabung des Apparates siehe S. 203.

Nachdem durch vorstehende Versuche die Theorie der Galvanoplastik verdeutlicht wurde, wird man vielleicht auch die Abformung einer Münze oder dergleichen in Ausführung bringen wollen. Da es ziemlich mühsam ist, nichtleitende Formen (Gyps, Wachs u. s. w.) durch Bronce- oder Graphitpulver leitend zu machen, so erscheint es am bequemsten zunächst eine Form aus leichtflüssigem Metall (Wood'scher Legirung: 8 Thle. Blei, 16 Thle. Wismuth, 4 Thle. Zinn und 3 Thle. Cadmium; Rose's Legirung: 2 Thle. Wismuth. 1 Thl. Blei und 1 Thl. Zinn) herzustellen, indem man auf die dünn mit Oel bestrichene, in einem kleinen Porcellanschälchen liegende Münze die flüssige Legirung aufgiesst [1]). Die so erhaltene Matrize wird hierauf an den nicht mit Kupfer zu belegen-

[1]) Um sehr zarte Gegenstände, welche ein Einreiben mit Graphit oder Broncepulver nicht erlauben, z. B. feine Blätter, Laubwerk, Tannzapfen, Käfer, Mücken etc. auf galvanischem Wege mit Kupfer zu überziehen, stellt man eine leitende Oberfläche dadurch her, dass man die mit Alkohol entfetteten Gegenstände in eine Lösung von Silbernitrat in Methylalkohol taucht, so dass sie gleich-

den Stellen mit einem Wachsüberzug versehen und dann in den galvanoplastischen Apparat gebracht.

Eine einfache Einrichtung eines Solchen ist aus Fig. 274 zu ersehen. Das äussere Glas wird mit concentrirter Kupfersulfatlösung gefüllt und noch etwas des festen Salzes beigefügt; das innere Gefäss, dessen Boden aus einer festgebundenen Thierblase oder aus Pergamentpapier besteht, ist mittelst eines Drahtdreiecks aufgehängt; auch auf einen kleinen Glasdreifuss (Fig. 275 oder Fig. 276) kann das innere Gefäss gestellt werden. Letzteres ist mit stark verdünnter Schwefelsäure (1:20) gefüllt. Ein Zinkstück mit angelöthetem Kupferdraht ruht auf der Einschnürung des unteren Gefässrandes oder muss von der Membran durch einen Filzstreifen getrennt werden. Das andere Ende des Drahtes taucht in ein mit etwas Quecksilber gefülltes Gefässchen, in welches auch der die Form berührende Kupferdraht eingeführt ist. Die Form soll der Membran möglichst gleichmässig entfernt gegenüberstehen, da sich die näher befindlichen Stellen rascher und stärker mit Kupfer belegen. Selbstverständlich muss der leitende Ueberzug der Form in Contact mit dem Kupferdraht sein, welcher, soweit er in die Flüssigkeit taucht, mit Wachs zu isoliren ist. Je nach der Stromstärke wird sich nach einem oder mehreren Tagen ein abnehmbarer Kupferüberzug auf der Form gebildet haben, welcher an seiner unteren Fläche die Unebenheiten, Erhöhungen etc. der Form in schärfster Weise, aber im umgekehrten Sinne, zeigt.

Fig. 274.

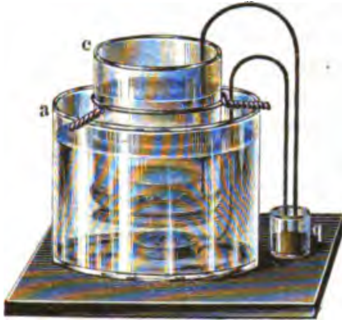


Fig. 275.

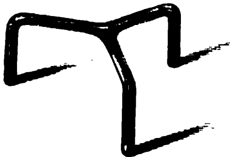
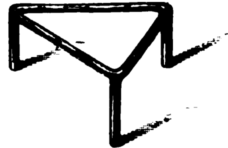


Fig. 276.



mässig benetzt sind und dann in ein Gefäss bringt, in welches nichtselbstentzündlicher Phosphorwasserstoff eingeleitet wird. Die Gegenstände überziehen sich mit einer silberglänzenden Haut, die theils aus Silber, theils aus Phosphorsilber besteht. — Statt in Phosphorwasserstoff können die mit der Silberlösung getränkten Gegenstände auch durch Einhängen in ein Gefäss, in welchem etwas Quecksilber erhitzt wird, metallisirt werden. Es entsteht sofort ein schöner, aus Silberamalgam bestehender Ueberzug, welcher den galvanischen Strom ausgezeichnet leitet und hierdurch eine gleichmässige Verkupferung, Versilberung oder Vergoldung im galvanoplastischen Apparat möglich macht.

Soll ein durch besondere Elektricitätsquelle erzeugter Strom verwendet werden, so bedient man sich magnetelectrischer Maschinen oder schwacher constanter Batterien und bringt der mit dem Zinkpol in Verbindung stehenden Form gegenüber in der Zersetzungszelle eine Kupferplatte an, welche mit dem anderen Poldraht in Verbindung steht und von der Form überall möglichst gleichweit entfernt ist. Je nach der Gestalt der zu verkupfernden Matrize erleichtert man eine gleichmässige Ablagerung des Kupfers durch Biegen der Kupferplatte oder durch Aenderung ihrer Stellung. Die Stromstärke darf immer nur sehr gering sein und sich niemals bis zur sichtbaren Gasentwicklung an den Polplatten steigern, sonst erhält man keinen zusammenhängenden Kupferniederschlag. Die Kupfersulfatlösung ist mit etwas verdünnter Schwefelsäure zu vermischen, wodurch das abgelagerte Metall zäher wird.

d. Reduction des Kupfers aus seinen Lösungen durch Phosphor.

Einige Phosphorstücke werden in concentrirte Kupfersulfatlösung gebracht und einige Tage darin gelassen, wobei man das Gefäss gut verschlossen hält. Schon nach einer Stunde zeigt sich der Phosphor mit einer Kupferhaut bedeckt, welche mit der Zeit an Dicke zunimmt; gleichzeitig entfärbt sich schliesslich die vorher blaue Flüssigkeit. Die rothe Kupferfarbe des Metallüberzuges lässt sich nicht wahrnehmen, wenn die überstehende Flüssigkeit blau ist; man ersetzt sie durch Wasser.

§. 2.

Eigenschaften des Metalls.

1. Schmelzen des Kupfers.

Ein mehrere Millimeter dicker Kupferdraht lässt sich in der Flamme des Knallgasgebläses (s. d.) oder in einer mit Sauerstoff angefachten Leuchtgasflamme mit Leichtigkeit schmelzen. Der Draht ist mit einer Zange zu halten; die herabfallenden Tropfen des flüssigen Metalls werden in einer untergestellten und mit Wasser gefüllten Schale aufgefangen.

2. Verhalten des Kupfers beim Erhitzen an der Luft.

Ein blankes Kupferblech oder die mehr erwähnte Kupferglocke (s. S. 115, §. 7, 4) bedeckt sich beim Erhitzen über der Gasflamme zuerst mit einer gelben, dann roth und violett werdenden Oxydulschichte, welche bei weiterem Erhitzen sich in grauschwarzes Oxyd verwandelt. Nach dem Erkalten kann die sich abblätternde Oxyddecke durch Reiben entfernt werden, so dass die darunter befindliche rothgelbe Oxydulschicht zu sehen ist.

3. Verhalten des Kupfers zu Säuren.

Verdünnte oder kalte concentrirte Schwefelsäure löst Kupfer nicht auf, durch kochend heisse, concentrirte Schwefelsäure wird es aber unter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid gelöst.

In Folge einer gleichzeitig stattfindenden Reduction der Schwefelsäure resp. des entstehenden Kupfersulfats bildet sich auch etwas schwarzes Kupfersulfür, Cu_2S. Das gebildete Kupfersulfat kann aus Mangel an Wasser nicht krystallisiren, sondern scheidet sich als wasserfreies Salz aus, gemengt mit Kupfersulfür. Der Versuch ist gelegentlich der Darstellung der schwefligen Säure erwähnt; in ganz kleinem Maassstab kann man ihn auch in einem Reagenzröhrchen ausführen und das Entweichen des Schwefligsäure-Anhydrids durch ein blaues Lakmuspapier charakterisiren, welches lebhaft geröthet wird. Beim Eingiessen des Röhreninhalts in Wasser entsteht die blaue Lösung des Sulfats.

Verdünnte Salpetersäure greift Kupfer nur beim Erwärmen an, concentrirte Säure aber auch in der Kälte (event. bei ganz gelinder Temperaturerhöhung). Das entweichende Stickoxyd bildet mit dem Sauerstoff der Luft sofort gelbrothe Dämpfe. Die an sich blaugefärbte Lösung des entstehenden Kupfernitrats zeigt eine grüne Farbe, so lange sie noch salpetrige Dämpfe gelöst enthält.

Salzsäure greift compactes oxydfreies Kupfer beim Erhitzen nur wenig an.

Königswasser löst Kupfer beim Erwärmen zu Chlorid.

4. Verhalten des Kupfers zu Chlor und zu Schwefel siehe bei den betreffenden Verbindungen.

5. Kupfer und Ammoniak bei Luftzutritt.

Werden blanke Kupferspähne in einem Becherglas so mit Ammoniaklösung übergossen, dass der grössere Theil des Kupfers nur von der Flüssigkeit benetzt, nicht aber völlig überdeckt ist, so zeigt letztere schon nach einer Viertelstunde beim Umschütteln eine blaue Farbe.

§. 3.

Kupferoxydul und -hydroxydul, Cu_2O und $Cu_2(OH)_2$.

1. Bildungsweisen.

a. Beim Erhitzen des Metalls in Sauerstoff siehe oben.

b. Aus Kupferoxydullösung.

Oxydullösungen und Natronlauge. Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder eine mit Natriumhyposulfit bis zur Entfärbung

versetzte Kupfersulfatlösung scheidet auf Zusatz von Natronlauge gelbes Kupferhydroxydul aus, welches beim Erwärmen in der Flüssigkeit in rothes Oxydul übergeht. War die Oxydullösung mit Hülfe von Natriumhyposulfit dargestellt, so darf nicht zu stark erhitzt werden, da sonst Schwärzung des Niederschlages in Folge von Schwefelkupferbildung eintritt.

c. Durch Reduction von Kupferoxydsalzen auf nassem Wege.

Eine Lösung von Kupfersülfat wird mit Traubenzuckerlösung versetzt, und dann ein Ueberschuss von Natronlauge zugefügt, wobei der anfangs entstandene hellblaue Niederschlag sich wieder vollkommen lösen wird, im Falle eine genügende Menge Traubenzucker zugegen ist. Beim Erhitzen der klaren, tiefblauen Flüssigkeit scheidet sich Kupferoxydul als ziegelrothes schweres Pulver ab, während sich die Flüssigkeit entfärbt.

Auch die zur Zuckertitrirung dienende Fehling'sche Kupferlösung kann zu dem Versuch verwendet werden. Man fügt ihr Traubenzuckerlösung zu und erhitzt.

2. Verhalten zu Säuren.

Das durch Fällung erhaltene rothe oder rothbraune Kupferoxydul wird durch verdünnte Schwefelsäure oder verdünnte Salpetersäure zerlegt, indem Kupferoxydsalz in Lösung geht und metallisches Kupfer sich als dunkelviolettes Pulver abscheidet. Die Farbenänderung des Niederschlages ist sehr deutlich wahrzunehmen. Beim Erhitzen in der Flüssigkeit bleibt das Kupferpulver, im Falle verdünnte Schwefelsäure angewandt wurde, unverändert; in salpetersäurehaltiger Flüssigkeit, besonders auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure, löst sich beim Erwärmen der Kupferniederschlag plötzlich unter lebhafter Stickoxydentwicklung.

§. 4.

Kupferchlorür, Cu_2Cl_2.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kupfer und Chlor.

Ueber Kupferdrehspähne, welche sich in einer Kugelröhre befinden, wird Chlorgas geleitet und dann die Kugel kräftig durch eine Gasflamme erhitzt. Die Kupferspähne beginnen plötzlich lebhaft zu erglühen und schmelzen zusammen, während sich ein gelber aus Kupferchlorid bestehender Anflug in der Röhre bildet. Nach dem Erkalten verschliesst man das eine Ende der Kugelröhre durch einen Kork, oder

einen Kautschukschlauch, in welchem ein Glasstäbchen steckt, giesst concentrirte Salzsäure mit Hülfe eines kleinen Trichters ein und erwärmt die Kugel schwach über der Lampe. Das geschmolzene Kupferchlorür löst sich zu einer braunschwarzen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Eingiessen in Wasser das Chlorür als schneeweisses Pulver abscheidet. Um das Abkühlen der heissen Kugelröhre zu beschleunigen, kann man sie auch in kaltes Wasser tauchen, wobei sie natürlich zerspringt. Das über der mit Glassplittern gemengten Schmelze stehende Wasser wird dann abgegossen und direct warme concentrirte Salzsäure zugefügt.

b. Aus Kupferoxydul und Salzsäure.

Wird Kupferoxydul (am besten nach einer der oben angegebenen Methoden auf nassem Wege dargestellt) mit ganz wenig Salzsäure übergossen, so verwandelt es sich in eine weisse krystallinische Masse.

War zuviel Salzsäure angewandt worden, so entsteht eine Lösung des gebildeten Chlorürs in Salzsäure; auf Zusatz von Wasser scheidet sich das Chlorür aus der braunen Flüssigkeit als schweres, weisses Krystallpulver aus.

c. Durch Erhitzen von Kupferchlorid s. unten S. 535, §. 9, 2, a.

d. Aus Kupferchlorid und Kupfer.

Wird eine concentrirte, mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von Kupferchlorid mit Kupferspähnen (oder mit Kupferpulver) einige Augenblicke gekocht, so nimmt die zuvor grüne Flüssigkeit eine schwarzbraune Farbe an und scheidet auf Zusatz von viel Wasser Kupferchlorür als weisses, schweres Krystallpulver aus.

e. Aus Kupferchlorid und Zinnchlorür.

Eine mit Salzsäure angesäuerte Kupferchloridlösung scheidet auf Zusatz von Zinnchlorürlösung Kupferchlorür als weisses, krystallinisches Pulver aus.

Kupfersulfatlösung, welche mit etwas Salzsäure versetzt ist, liefert ebenfalls mit Zinnchlorür, event. nach Wasserzusatz, den weissen Kupferchlorürniederschlag.

f. Aus Kupferchlorid und schwefligsaurem Natrium.

In einer Kupferchloridlösung erzeugt die Lösung von saurem oder neutralem schwefligsaurem Natrium zunächst einen bräunlichen Niederschlag von schwefligsaurem Kupfer, welcher sich alsbald wieder löst, worauf nach wenigen Augenblicken weisses Kupferchlorür niederfällt.

2. Eigenschaften des Kupferchlorürs.

a. Verhalten im Sonnenlicht.

Frisch gefälltes, unter Wasser befindliches Kupferchlorür nimmt im Sonnenlicht bald eine dunkelviolette Farbe an.

Diese Empfindlichkeit gegen die Lichtstrahlen kann zur Herstellung von Lichtbildern verwendet werden. Für Vorlesungszwecke empfehle ich eine blanke, am besten polirte Kupferplatte einige Augenblicke in eine concentrirte Kupferchloridlösung zu tauchen, bis ein grauweisser Ueberzug entstanden ist, dann rasch mit Wasser abzuspülen, ein mit beliebigen Ausschnitten versehenes dunkles Papierblatt darauf zu legen, und das Ganze mit einer Glasplatte bedeckt, einige Minuten dem hellen Tageslicht, am besten dem directen oder durch einen Spiegel reflectirten Sonnenlicht auszusetzen. Bei Abnahme des Papierblatts erscheinen die vom Licht getroffenen Stellen der Kupferplatte dunkel blaugrau, während die bedeckten Theile hell geblieben sind.

b. Verhalten zu Salzsäure.

Die Eigenschaft des Kupferchlorürs, sich in concentrirter Salzsäure zu lösen und durch Wasser aus solcher Lösung als Krystallpulver gefällt zu werden, wurde bei den Darstellungsmethoden benutzt. Das gefällte Kupferchlorür bildet kleine, unter dem Mikroskop oder der Loupe als Tetraëder zu erkennende Krystalle. Aus heisser Salzsäure krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in grösseren Krystallen.

c. Kupferchlorür und Kohlenoxyd.

Die salzsaure Lösung des Kupferchlorürs absorbirt Kohlenoxydgas in reichlichem Maasse. Wird diese Lösung erhitzt, so entweicht das Gas in unverändertem Zustand. Die Ausführung der bezüglichen Versuche siehe S. 402, d.

d. Verhalten zu Alkalien und zu Ammoniak.

Alkalien scheiden aus Kupferchlorür oder dessen salzsaurer Lösung gelbes Kupferhydroxydul aus, welches beim Erwärmen in rothes Oxydul übergeht.

Ammoniakflüssigkeit löst Kupferoxydulsalze zu einer farblosen, sich an der Luft fast augenblicklich bläuenden Flüssigkeit, welche durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zur Lösung des Kupferchlorürs oder Oxyduls in Salzsäure erhalten werden kann.

Das Blauwerden der ammoniakalischen Lösung kann am kürzesten in der Weise gezeigt werden, dass man die in der Vorlesung selbst bereitete, fast farblose Flüssigkeit in einen grossen Kolben giesst und einige Augenblicke mit der in demselben enthaltenen Luft schüttelt. Lässt man die ammoniakalische Lösung in einem Cylinder oder Becherglas kurze Zeit ruhig stehen, so ist die oberste Flüssigkeitsschicht durch Oxydation tiefblau geworden, wie sich beim Rütteln und langsamen Umschwenken vor einem hellen Hintergrund auch aus der Entfernung mit Deutlichkeit erkennen lässt.

§. 5.

Kupferjodür, Cu_2J_2.

Darstellung.

Wird Kupfersulfatlösung mit wenig Jodkalium gefällt, so entsteht ein braungrauer Niederschlag, welcher Kupferjodür und freies Jod enthält. Schüttelt man den in der Flüssigkeit befindlichen Niederschlag mit Aether, so nimmt letzterer, indem er sich dunkelbraun färbt, das freie Jod auf, und es hinterbleibt Kupferjodür als schmutzig weisser Niederschlag.

Wenn der Kupfersulfatlösung vor dem Zusatz von Jodkalium Eisenvitriol, Eisenoxydul-Ammoniumsulfat, wässrige schweflige Säure oder Natriumsulfit beigefügt wird, so besteht der nun durch Jodkalium erzeugte weissliche Niederschlag nur aus Kupferjodür, aus welchem Aether kein Jod auszieht, was daran zu erkennen ist, dass sich der Aether beim Schütteln mit der Flüssigkeit nicht braun färbt.

§. 6.

Kupfersulfür, Cu_2S.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kupfer und Schwefel.

Neben Kupfersulfid beim Erhitzen von Kupfer und Schwefel siehe S. 536, §. 10.

b. Salzsaure Kupferchlorürlösung giebt mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von amorphem Kupfersulfür.

c. Wird Kupfersulfid, CuS, in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht, so geht es unter Abgabe von Schwefel (in Form von Schwefeldampf und als Schwefelwasserstoff) in Kupfersulfür über, welches mit der Loupe erkennbare reguläre Kryställchen bildet. Der Versuch kann in einer Kugelröhre ausgeführt werden; die Bildung von Schwefelwasserstoff ist durch Einleiten des Gases in Bleilösung nachzuweisen. Siehe S. 282, 1, b und Fig. 182 daselbst.

2. Kupfersulfürkrystalle.

Das in der Natur vorkommende Kupfersulfür, Kupferglanz, bildet Krystalle des hexagonalen Systems, wie solche auf die oben angegebene Weise nicht zu erhalten sind. Auf nassem Wege gebildet erscheint das Kupfersulfür hexagonal krystallisirt. Um solche Krystalle als Vorlesungspräparat zu erhalten, empfehle ich blanke Kupferdrehspähne

in einen verschliessbaren und fast vollständig mit concentrirtem, blassgelbem Schwefelammonium gefüllten Cylinder oder Kolben zu bringen. Das Gefäss ist mit Wasserverschluss zu versehen, indem man einen durchbohrten Kork aufsetzt, welcher eine in Wasser tauchende Glasröhre trägt. Das bei der Zersetzung des Schwefelammoniums frei werdende Wasserstoffgas kann dann entweichen, ohne dass durch zutretende Luft das farblose Ammoniumsulfid oxydirt und in Polysulfid verwandelt wird, welches die Bildung von Kupfersulfid, CuS, veranlassen würde.

Nach mehreren Wochen sind die Kupferspähne über und über mit blauschwarzen glänzenden Krystallnadeln von Kupfersulfür bedeckt, deren Zahl und Grösse mit der Zeit noch bedeutend zunimmt.

Das auf nassem Wege krystallisirte Kupfersulfür kann sehr gut in seinem voluminösen Krystallaufbau conservirt werden, wenn man nach mehrmonatlichem Stehen die Flüssigkeit vorsichtig von den mit langen Nadeln bedeckten Kupferspähnen abgiesst und durch destillirtes Wasser ersetzt.

§. 7.

Kupferoxyd.

1. Bildungsweisen.

a. Durch Oxydation des Kupfers beim Erhitzen an der Luft s. o.

b. Durch Erhitzen von kohlensaurem Kupfer.

Der Versuch kann mit trocknem Kupfercarbonat im Reagenzröhrchen, ebenso wie bei Calciumcarbonat angegeben, gezeigt werden. Das blaugrüne Carbonat geht in schwarzes Oxyd über.

c. Durch Glühen von salpetersaurem Kupfer.

Das möglichst trockne Salz wird in einem mit der Mündung nach abwärts geneigten Reagenzrohr über der Gaslampe vorsichtig erhitzt. Nach dem Austritt von Wasser- und Säuredämpfen entwickeln sich Ströme von Stickstoffdioxyd und es hinterbleibt schwarzes Kupferoxyd.

d. Aus Kupferhydroxyd beim Erwärmen.

Kupfersulfatlösung wird mit soviel Natronlauge versetzt, dass ein dicker hellblauer Niederschlag von Kupferhydroxyd entsteht. Wird die Flüssigkeit mit dem in ihr suspendirten Niederschlag nun über der Lampe erhitzt, so zerfällt das blaue Hydroxyd unter Abgabe des Wassers und geht in schwarzes Oxyd (oder ein wasserärmeres Hydrat?) über.

2. Eigenschaften des Kupferoxyds.

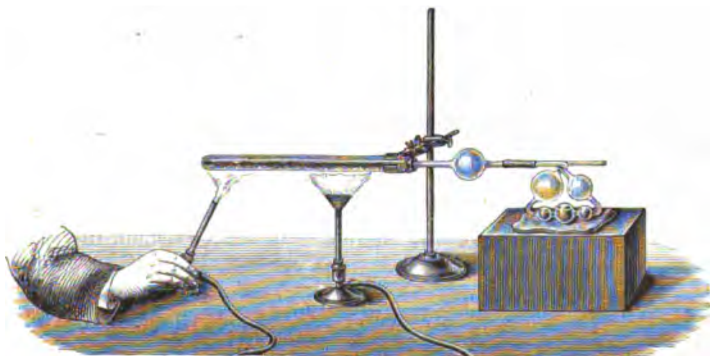
a. Reducirbarkeit durch Wasserstoff und Kohlenoxydgas s. S. 114, 1, 2, 3 und S. 115, 4; ferner S. 402, c.

b. Oxydirende Wirkung auf organische Stoffe.

Die Abgabe des Sauerstoffs an organische Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Kupferoxyd vollständig verbrannt werden (Elementaranalyse), lässt sich einfach in folgender Weise darthun.

Ein Gemenge von trocknem Kupferoxyd mit einer Messerspitze voll gepulverten Zuckers wird in ein langes, trocknes Reagenzröhrchen gebracht, worauf man reines Kupferoxyd auffüllt, einen mit Kugelröhre versehenen Stopfen aufsetzt und nun durch Aufklopfen des horizontal gehaltenen Reagenzrohrs (seiner Länge nach auf einem Tisch) über dem Kupferoxyd einen Kanal zum Abzug der Verbrennungsgase herstellt. Das Reagenzrohr wird horizontal oder schwach nach vorn geneigt, durch eine metallene Klammer befestigt (Fig. 277), und dann das äussere Ende

Fig. 277.



der Kugelröhre durch Kautschukschlauch mit einem Kalk- oder Barytwasser enthaltenden Kugelapparat, wie solche bei der Elementaranalyse benutzt werden, verbunden.

Zunächst erhitzt man den vorderen Theil des Reagenzrohrs am besten mit einer Bunsen'schen Gaslampe, welcher ein oben spaltförmig zusammengebogener Eisenbrenner[1]), Fig. 278 (a. f. S.), aufgesetzt ist.

[1]) Solche Flachbrenner sind überhaupt sehr bequem, wo es sich darum handelt, Röhren zu erhitzen, zu biegen etc. Als zweckmässige Dimensionen wähle man 2 mm Weite der Spaltöffnung; 7·5 cm Länge derselben; 4·5 cm Länge der Trichterseiten und circa 2 cm Länge der Ansatzröhre, deren innere Weite so eingerichtet sein muss, dass sie der Dicke der zu benutzenden Bunsenbrenner entspricht. Am besten lässt man die Ansatzröhre schwach conisch ausbohren, sie passt dann auf jeden Brenner.

Die so erhaltene, nicht russende Flamme, welche derjenigen eines gewöhnlichen Schnittbrenners für Beleuchtungszwecke hinsichtlich der Form gleicht, eignet sich ausgezeichnet zum Erhitzen längerer Röhren.

Fig. 278.



Ist der vordere Theil des Kupferoxyds einigermaassen heiss geworden — starke Glühhitze ist nicht nöthig — so bespült man vorsichtig den hinteren Theil der Reagenzröhre mit der Flamme eines gewöhnlichen Brenners, so dass die Verbrennung des Zuckers erfolgt.

Nach wenigen Augenblicken wird das vorgelegte Barytwasser trüb werden, während nach kurzer Zeit das gebildete Wasser sich an der Innenwand der Kugel in Form eines Beschlages zu erkennen giebt.

Statt eine feste Substanz durch das Kupferoxyd verbrennen zu lassen, könnte man ebenso gut eine in ein offenes Glaskügelchen gefüllte Flüssigkeit oder einen über das erhitzte Kupferoxyd geleiteten Leuchtgasstrom zur Verbrennung bringen. Im letzteren Fall würde statt des Reagenzrohrs eine beiderseits mit durchbohrten Stopfen zu verschliessende Verbrennungsröhre zu verwenden sein; auch wäre es geboten, zunächst die Luft aus dem Apparat durch das von Kohlensäure mittelst Kalilauge befreite Leuchtgas zu verdrängen, ehe man mit dem Erhitzen der Röhre beginnt.

c. Verhalten des Kupferoxyds zu Säuren.

Kupferoxyd löst sich leicht, besonders beim Erwärmen, in verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure. Die entstehende Lösung ist bei den erstgenannten Säuren blau, bei Salzsäure grün.

d. Verhalten zu Ammoniak.

Von Ammoniakflüssigkeit wird das schwarze (auch das auf nassem Wege erhaltene) Kupferoxyd fast nicht gelöst. (Unterschied von Kupferhydroxyd.)

§. 8.

Kupferhydroxyd, $Cu(OH)_2$.

1. Bildung und Eigenschaften.

Die Lösung eines Kupferoxydsalzes scheidet auf Zusatz von Natronlauge einen im Ueberschuss derselben unlöslichen, himmelblauen, gallertartigen Niederschlag von Kupferhydroxyd aus. Derselbe geht beim Erwärmen, selbst inmitten des Wassers, unter Wasserabspaltung in schwarzes Oxyd (oder wasserärmeres Hydrat?) über.

Der blaue Niederschlag löst sich leicht in verdünnten Säuren und in überschüssigem Ammoniak. Ist er aber durch Erhitzen unter der Flüssigkeit in schwarzes Oxyd übergegangen, so wird er von Ammoniak fast nicht mehr gelöst.

2. Verhinderung der Fällung.

Anwesenheit mancher organischer Stoffe verhindert die Abscheidung des Kupferhydroxyds durch Alkalien. So bildet Kupfersulfatlösung auf Zusatz einer genügenden Menge von Traubenzuckerlösung mit überschüssiger Natronlauge eine klare tiefblaue Flüssigkeit. Statt Traubenzucker kann auch ein Salz der Weinsäure benutzt werden.

§. 9.

Kupferchlorid, $CuCl_2$.

1. Bildungsweisen.

Kupferoxyd, -hydroxyd oder -carbonat lösen sich leicht in Salzsäure zu einer grünen Flüssigkeit.

Metallisches Kupfer, in Form von Blechschnitzel oder Drehspähnen, wird beim Erhitzen mit Königswasser zu Chlorid gelöst.

Die blauen Lösungen von Kupfersulfat oder Kupfernitrat werden auf Zusatz von Salzsäure oder Chlornatriumlösung grün gefärbt, ein Beweis, dass wenigstens ein Theil des Kupfers in Chlorid übergeht.

2. Eigenschaften.

a. Verhalten bei höherer Temperatur.

Kupferchlorid zerfällt beim Erhitzen in Chlorür und freies Chlor.

Wird zuvor durch Erhitzen bis zum Braunwerden entwässertes Kupferchlorid in einem trocknen, wagerecht gehaltenen Reagenzrohr zum schwachen Glühen erhitzt, so entwickelt sich Chlorgas, kenntlich an der grünen Farbe, der bleichenden Wirkung auf feuchtes Lakmuspapier und an der Fähigkeit, eingetauchte, mit Jodkalium-Stärkekleister bestrichene Papierstreifen intensiv blau zu färben. Der geglühte Rückstand löst sich in erwärmter Salzsäure zu einer braunen, mit viel Wasser Kupferchlorür abscheidenden Flüssigkeit.

Siehe auch Deacon's Chlorbereitungsprocess S. 175, 4.

b. Flammenfärbung.

Wird Alkohol auf Kupferchlorid gegossen, so löst er dasselbe leicht zu einer tiefgrünen Flüssigkeit. Entzündet man mit solcher Lösung getränkten Asbest, so entsteht eine anfangs intensiv grün gefärbte Flamme, welche späterhin prächtig blau wird und zugleich einen durch metallische Kupferpartikeln bedingten, gelbroth leuchtenden Funkenstrom entsendet.

d. Kupferchlorid und Wasser.

Die concentrirte Lösung ist intensiv grün. Wird sie mit soviel Wasser verdünnt, dass die Farbe gerade in Blau übergegangen ist, so besitzt die erhaltene Lösung die Eigenschaft, beim Erhitzen grün, beim Erkalten wieder blau zu werden. Zusatz von Salzsäure macht die blaue Lösung bleibend grün. Die Farbenwandlung ist auf die Existenz verschiedener Hydrate zurückzuführen.

§. 10.

Kupfersulfid, CuS.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kupfer und Schwefel.

Erglühen von Kupferblech im Schwefeldampf siehe S. 250, *β*.

Wird ein Gemenge von Kupferpulver (s. bei metallischem Kupfer) und dem drei- bis vierfachen Volum Schwefelblumen in einem trocknen Reagenzrohr erhitzt, so findet lebhafte (manchmal von Erglühen begleitete) Reaction statt und während der überschüssige Schwefel abdestillirt, hinterbleibt Kupfersulfid als blauschwarzes Pulver, dem auch wohl noch Sulfür beigemischt ist, da das Sulfid schon bei der Siedetemperatur des Schwefels einen Theil seines Schwefels verliert.

b. Aus Kupferoxydsalzlösungen und Schwefelwasserstoff.

Der entstehende schwarze Niederschlag ist in kalter Salz- oder Schwefelsäure unlöslich. Salpetersäure löst ihn beim Erwärmen unter Abscheidung von Schwefel auf.

§. 11.

Salpetersaures Kupfer, $Cu(NO_3)_2$.

1. Bildungsweise.

Entsteht beim Auflösen von Kupferspähnen, von Kupferoxyd, -carbonat etc. in Salpetersäure.

2. Zersetzung durch höhere Temperatur.

Beim Erhitzen in einem mit dem Hals abwärts geneigten Reagenzrohr liefert es zunächst ein grünes basisches Nitrat, welches beim Glühen in schwarzes Oxyd übergeht.

§. 12.

Schwefelsaures Kupfer, $CuSO_4$.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Kupfer und Schwefelsäure.

Kupfer löst sich in erhitzter, concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid. Erst beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser tritt die blaue Farbe des Kupfersalzes hervor, da das zunächst gebildete wasserfreie Sulfat weiss ist.

b. Aus Kupferoxyd, -hydroxyd, -carbonat etc. durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure.

2. Wasserfreies Kupfersulfat

entsteht beim Uebergiessen von gepulvertem Kupfervitriol mit concentrirter Schwefelsäure und gelindem Erwärmen.

Wasserfreies Kupfersulfat erhält man ferner beim Erhitzen des feingepulverten Vitriols unter stetem Umrühren in einer Glas- oder Porcellanschale. Das anfangs hellblaue Pulver nimmt unter Abgabe von Wasserdampf nach kurzer Zeit eine fast weisse Farbe an.

Das wasserfreie Sulfat bläut sich sofort beim Benetzen mit Wasser, indem es unter bedeutender Temperaturerhöhung wiederum Krystallwasser aufnimmt. Siehe auch bei Krystallwasser S. 138, e.

3. Schwefelsaures Kupferammonium.

Das ammoniakalische Kupferammoniumsulfat, $CuSO_4(NH_3)_4 + aq.$ erhält man als blauen Krystallniederschlag, wenn man gepulverten Kupfervitriol in möglichst wenig concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst und nun Alkohol zumischt. Wird der Alkohol auf eine nicht zu concentrirte ammoniakalische Kupfersulfatlösung vorsichtig mit Hülfe eines spitz ausgezogenen Trichters geschichtet, so bildet das sich im Verlauf einiger Tage ausscheidende Salz gut ausgebildete Krystalle.

§. 13.

Phosphorsaures Kupfer.

Das normale Salz, $Cu_3(PO_4)_2 + 3$ aq., scheidet sich als grünblauer Niederschlag aus, wenn man die Lösung von $^2/_3$ gesättigtem Natriumphosphat zu überschüssiger Kupfersulfatlösung giesst.

Der Niederschlag ist in Säuren leicht löslich.

§. 14.

Arsenigsaures Kupfer.

Beim Vermischen einer siedend heissen Lösung von Kupfersulfat mit der Lösung von arsenigsaurem Kalium bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag (Scheele'sches Grün).

Schweinfurter Grün entsteht beim Vermischen der siedend heissen Lösung von normalem Kupferacetat (oder einem Brei aus Grünspahn und verdünnter Essigsäure) mit heisser wässriger Lösung von arseniger Säure.

§. 15.

Kohlensaures Kupfer.

Das basische Salz, $CuCO_3 . Cu(OH)_2$, scheidet sich als grünblauer Niederschlag beim Vermischen einer Kupfersulfatlösung mit Sodalösung aus. Enthält die Flüssigkeit über dem Niederschlag viel überschüssiges Natriumcarbonat, so verwandelt sich der Niederschlag beim Kochen in braunschwarzes Oxyd, anderenfalls nimmt er nur eine mehr grüne Farbe an.

Giesst man die Kupfersulfatlösung in kochende Sodalösung, so entsteht sofort braunschwarzes Oxyd.

Trocknes Kupfercarbonat verliert beim Erhitzen in einem Reagenzrohr seine Kohlensäure und geht in schwarzes Oxyd über.

§. 16.

Reactionen der Kupferoxydsalze.

Kali- und Natronlauge fällen blaues gelatinöses Kupferhydroxyd, welches in überschüssiger Lauge unlöslich ist und beim Erhitzen in der Flüssigkeit braunschwarz wird.

Ammoniak, in geringer Menge zugefügt, bewirkt einen grünlichblauen Niederschlag von basischem Salz, welches sich in überschüssigem Ammoniak zu einer lasurblauen Flüssigkeit löst.

Natriumcarbonat schlägt aus Kupferlösungen grünlich blaues basisches Carbonat nieder, welches in überschüssiger Sodalösung unlöslich ist, beim Erhitzen mit solcher aber braunschwarz wird.

Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide (auch Schwefelammonium) fällen schwarzes Kupfersulfid. Dasselbe ist in verdünnter Salzsäure fast unlöslich, aber leicht löslich in heisser Salpetersäure und in Cyan-

kaliumlösung. Concentrirtes gelbes Schwefelammonium nimmt eine geringe Menge des Kupfersulfids auf.

Ferrocyankalium bewirkt in neutralen oder angesäuerten Kupferlösungen (auch bei grosser Verdünnung) einen braunrothen Niederschlag von Ferrocyankupfer.

Blankes Eisen und Zink überziehen sich in angesäuerten Kupferlösungen mit metallischem Kupfer.

Wird ein Platindraht unter einer angesäuerten Kupferlösung mit einem Zinkstäbchen berührt, so bedeckt sich der Platindraht mit glänzendem Kupfer. (Sehr empfindliche Reaction.)

Löthrohrreactionen. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen geben Kupferverbindungen in der Oxydationsflamme blaugrüne, in der Reductionsflamme bräunlich rothe Perlen.

Mit Soda gemischt werden Kupferverbindungen beim Erhitzen auf Holzkohle vor dem Löthrohr reducirt und es entsteht ein Kupferkorn, welches man durch Herausschneiden der zusammengeschmolzenen Masse und Zerdrücken derselben in einem kleinen Mörser und Abschlämmen der Schlacken- und Kohlentheilchen leicht für sich erhalten und blank feilen kann.

Der Zeitersparniss halber wird man die Löthrohrreactionen vor der Vorlesung ausführen lassen und später nur die Producte im Auditorium in Circulation setzen.

Flammenfärbung. Kupfersalze ertheilen einer nicht leuchtenden Gasflamme blaue oder grüne Färbung. Das Kupfersalz bringt man mit Salzsäure befeuchtet auf dem Oehr des Platindrahts oder besser auf einem Asbeststäbchen in die Flamme. Zunächst tritt schön blaue Färbung ein, die später in Grün übergeht; gleichzeitig erhebt sich ein rothgelb leuchtender und russender Flammenstreif über dem Kupfersalz, hervorgerufen durch glühenden Kupferstaub.

Spectrum des Kupfers mittelst elektrischem Licht objectiv dargestellt siehe S. 418 d bis 420.

Quecksilber.

§. 1.

Gewinnung des Metalls.

1. Aus Zinnober und Eisen.

In einem trocknen Reagenzröhrchen mischt man etwas Zinnober mit etwa gleichviel Eisenpulver, worauf die Glaswand von anhängendem

Zinnober befreit wird. Dann ist die Mischung vorsichtig zu erhitzen. Das abgeschiedene Quecksilber condensirt sich an den kälteren Stellen des Reagenzrohres und bildet ein aus lauter Metallkugeln bestehendes Sublimat.

2. Aus Zinnober und Kalk.

Das Verfahren gleicht dem obigen in jeder Beziehung, nur wird statt des Eisenpulvers gestossener Aetzkalk im Ueberschuss angewandt. Dass in der That Calciumsulfid gebildet worden ist, kann an der Schwefelwasserstoffentwicklung erkannt werden, welche beim Uebergiessen des etwas erkalteten Rückstandes mit einer Säure auftritt; ein in Bleiacetatlösung getauchter Fliesspapierstreif schwärzt sich sofort, wenn er der Mündung des Gefässes genähert wird.

3. Abscheidung des Metalls aus seinen Lösungen.

Wird ein blankes Kupferblech in die Lösung von Quecksilberchlorid oder -Oxydulnitrat getaucht, nach einigen Augenblicken herausgenommen und mit einem mit verdünnter Salzsäure benetzten Lappen oder Filtrirpapierbausch gerieben, so zeigt sich das Kupfer mit einer spiegelnden Quecksilberschicht bedeckt.

Aus der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul fällt überschüssiges Zinnchlorür ein aus Quecksilberkügelchen bestehendes graues Pulver.

4. Reinigung des unreinen Quecksilbers.

Ein fremde Metalle (wenngleich in sehr geringer Menge) enthaltendes Quecksilber adhärirt auffallend selbst an glatten Flächen; es zieht einen Schweif, wenn man es über einen Porcellanteller fliessen lässt und beschmutzt in hohem Grade die Innenwände der Messröhren bei volumetrischen Versuchen.

Die Reinigung derartigen Quecksilbers geschieht durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure oder mit Eisenchloridlösung. Man schüttelt das Quecksilber mit der Flüssigkeit kurze Zeit, wäscht dann vollkommen aus und trocknet.

Bei Anwendung von Eisenchlorid wird z. B. empfohlen, auf 1 kg Quecksilber 15 g Eisenchloridlösung von 1·48 specif. Gew. und 15 g Wasser anzuwenden, die Flüssigkeiten 10 Minuten lang zu schütteln, dann das etwas zertheilte Quecksilber zu waschen und durch Reiben wieder zu einer gleichartigen Masse zu vereinigen. Das Metall ist schliesslich noch durch ein von Nadelstichen durchbohrtes Filter aus Schreibpapier zu filtriren und im Vacuum zu trocknen.

Um grössere Mengen von Quecksilber zu reinigen, bediene man sich des von L. Meyer angegebenen Apparats. Derselbe besteht in einer mit Wasser und 100 cbcm Salpetersäure gefüllten Glasröhre von 1·25 m

Länge und 5 cm Weite, deren unteres Ende eine 13 bis 15 cm hoch aufwärts, dann wieder abwärts gebogene Ausflussröhre trägt. Das unreine Quecksilber ist aus einem Trichter oder Stechheber mit sehr fein ausgezogener Spitze in die Säure einfliessen zu lassen, wobei es in feinen Tröpfchen herabfällt und unten aus der Abflussröhre gereinigt austritt; dann muss es noch mit Wasser gewaschen und getrocknet werden.

Wenn das Quecksilber stark mit fremden Metallen verunreinigt ist, so lässt man es mehrmals in feinzertheiltem Zustand die Säure passiren, besser ist es aber, das Metall zu destilliren, was in einer eisernen, durch Kohlenfeuer erhitzten Retorte geschehen kann.

Ist das Quecksilber beim Gebrauch nass geworden, mit Laugen oder Säuren in Berührung gekommen, so kann es für Vorlesungszwecke wieder hinlänglich rein und trocken erhalten werden, wenn man es in das Vorrathsgefäss durch einen Glastrichter zurückgiesst, dessen Röhre unten zu einer feinen Spitze ausgezogen ist. Das Quecksilber fliesst unten ab, während die wässrige Flüssigkeit oben schwimmt; der letzte Tropfen des Metalls bleibt in der feinen Spitze stecken und verhindert das Nachfliessen des Wassers.

§. 2.

Eigenschaften des Metalls.

1. Das Erstarren des Quecksilbers in einem Gemenge aus fester Kohlensäure und Aether wurde früher erwähnt. Siehe S. 389.

2. Das Verdampfen resp. Destilliren des Quecksilbers kann zwar in einer kleinen, mit Vorlage versehenen Glasretorte gezeigt werden, weniger Sorgfalt bedarf man aber beim Erhitzen eines Quecksilbertropfens in einem etwas langen trocknen Reagenzrohr, welches mit Hülfe einer Zange möglichst wagerecht gehalten wird. Das Quecksilber am Boden der Röhre springt in Folge des Kochens lebhaft hin und her, und an den kälteren Stellen des Gefässes condensirt sich der gebildete Dampf zu einem aus kleinen Metallkugeln bestehenden Ring.

3. Verhalten des Metalls zu Säuren.

Salzsäure löst Quecksilber auch beim Kochen nicht merklich auf. Die abgegossene Säure giebt mit Schwefelwasserstoffwasser keine Trübung.

Salpetersäure löst es, auch wenn sie verdünnt ist, leicht unter Stickoxydentwicklung.

In Königswasser löst sich Quecksilber leicht zu Chlorid.

Schwefelsäure greift das Metall in der Kälte nicht an, beim Erhitzen mit der concentrirten Säure wird es unter Entwicklung von Schwefligsäure-Anhydrid gelöst.

4. Amalgame.

Mit vielen Metallen vereinigt sich das Quecksilber schon bei niedriger Temperatur durch blosse Berührung.

Kalium und Natrium vereinigen sich unter starker Wärmeentwicklung, welche ein theilweises Verbrennen der Alkalimetalle bewirkt, mit dem Quecksilber.

Die Darstellung von Natriumamalgam wurde Seite 465 und 466 beschrieben. Ein Amalgam, welches nur 3 Proc. Natrium enthält, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Beim Erhitzen werden die Amalgame flüssig, in überschüssigem Quecksilber lösen oder suspendiren sie sich auch.

Kupferamalgam kann durch Erhitzen von Quecksilber mit Kupferfeile erhalten werden, zweckmässiger reibt man Kupferfeile mit etwas Quecksilber und concentrirter Schwefelsäure zusammen; das Amalgam kann vom überschüssigen Quecksilber zwischen Fliesspapier abgepresst werden und stellt eine plastische, schwach röthliche Metallmasse dar, welche bis zum anderen Tag steinhart wird, durch Erwärmen aber wiederum erweicht.

Will man nur die Amalgambildung zeigen, so genügt es, einen Quecksilbertropfen mit Hülfe eines in verdünnte Salzsäure getauchten Filtrirpapierbausches auf einem blanken Kupferblech zu zerreiben, wodurch dieses mit einer silberglänzenden Amalgamschicht überdeckt wird.

Eine eben solche Amalgamirung entsteht beim Verreiben von Quecksilberchlorid- oder Quecksilberoxydulnitratlösung auf Kupferblech. Die anfangs matte Amalgamschicht wird beim Benetzen mit verdünnter Salzsäure silberglänzend.

Auch aus Kupfersulfatlösung und Natriumamalgam kann Kupferamalgam erhalten werden.

Zinnamalgam bildet sich mit Leichtigkeit beim Zusammenreiben von Stanniol mit einigen Quecksilbertropfen. Der Durchsichtigkeit halber diene eine Glasschale statt des Porcellanmörsers als Reibgefäss. Eine dem Ansehen nach grosse Menge von Stanniolblättern lässt sich in das Quecksilber hineindrücken und bildet ein nur bei grösserem Zinngehalt butterartig oder fest erscheinendes Amalgam.

Auch durch Erhitzen einiger Quecksilbertropfen im Reagenzröhrchen und Zufügen der Zinnfolie wird alsbald Amalgam gebildet, welches bei grösserem Zinngehalt noch in der Wärme zwar flüssig ist, beim Ausgiessen in ein kaltes Gefäss aber erstarrt. (Ueber Spiegelbelegung siehe bei Zinn.)

Zinkamalgam wird leicht beim Erhitzen einiger Quecksilbertropfen mit Zinkstaub oder Zinkstückchen im trocknen Reagenzrohr erhalten. Beim Ausgiessen in ein kaltes Gefäss erstarrt das Amalgam zu einer knetbaren Masse.

Manganamalgam, Baryum- und Strontiumamalgam werden durch Zusatz von Natriumamalgam zu den heissen, concentrirten Lösungen der betreffenden Chloride dargestellt.

Die Wasserstoffentwicklung ist nur schwach und das Amalgam bleibt fest und geht nicht in flüssiges Quecksilber über, wie dies bei Anwendung von heissem Wasser sehr rasch der Fall sein würde. (S. bei Baryum und bei Strontium.)

Eisenamalgam entsteht, wenn 1 Thl. Eisenpulver mit 2 Thln. gepulvertem Quecksilberchlorid und 2 Thln. Wasser zusammengerührt wird. Es tritt starke, von stürmischem Aufkochen begleitete Reaction ein, worauf man noch einige Quecksilbertropfen zufügt und dasselbe durch Schütteln oder Reiben vertheilt. Das unverbundene Eisenpulver wird durch Abschlämmen entfernt und das erhaltene Amalgam durch Pressen in einem Fliesspapiersack von überschüssigem Quecksilber befreit. — Zur Ausführung in der Vorlesung empfiehlt sich das kürzere Verfahren der Amalgamirung einer Eisenplatte. Auf ein blankes Eisenblech wird etwas Natriumamalgam gelegt und Salmiaklösung darauf gegossen. Mit Hülfe des Fingers zerreibt man das aufschwellende (Ammonium-) Amalgam auf dem Eisen, welches sich alsbald mit silberglänzender, fest haftender Eisenamalgamschicht bedeckt.

§. 3.

Quecksilberoxydul, Hg_2O.

1. Darstellung.

Die Lösung eines Quecksilberoxydulsalzes, z. B. des salpetersauren Quecksilberoxyduls, scheidet auf Zusatz von Natronlauge Quecksilberoxydul als schwarzen Niederschlag ab.

2. Eigenschaften.

Quecksilberoxydul ist unlöslich in Laugen, aber leichtlöslich in verdünnter Salpetersäure; verdünnte Schwefelsäure verwandelt den schwarzen Oxydulniederschlag in weisses Oxydulsulfat, Salzsäure in weisses Chlorür.

§. 4.

Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Quecksilber und Chlor.

Beim Erhitzen von Quecksilber in Chlorgas bildet sich, so lange ersteres noch im Ueberschuss vorhanden ist, Quecksilberchlorür. Siehe S. 548, §. 12, 1, a.

b. Aus Quecksilber und Eisenchlorid.

In einem kleinen Glaskölbchen schüttelt man einige Tropfen Quecksilber mit Eisenchloridlösung, welcher etwas Salzsäure zugefügt ist. Das Metall verwandelt sich alsbald in ein dunkles, allmälig heller (grauweiss) werdendes Pulver, welches zum grössten Theil aus Quecksilberchlorür besteht; die überstehende grünlich gefärbte Flüssigkeit wird in ein anderes Gefäss abgegossen und zur Nachweisung des entstandenen Eisenchlorürs mit Ferridcyankalium versetzt.

c. Durch Reduction des Quecksilberchlorids.

Dasselbe geht bei der Sublimation mit metallischem Quecksilber in Chlorür über. Der Versuch kann im Reagenzrohr vorgenommen werden. Es tritt deutliche Reaction ein; das Sublimationsproduct wird durch Ammoniak geschwärzt und ist unlöslich in Wasser. Auch aus wässriger Lösung des Chlorids scheiden Reductionsmittel, wie phosphorige oder schweflige Säure, das Chlorür aus.

Wird z. B. Schwefligsäuregas in eine heisse Lösung von Sublimat eingeleitet, oder wässrige schweflige Säure zu heisser Sublimatlösung gefügt, so scheidet sich alsbald das Chlorür als schwerer weisser Niederschlag ab.

Zinnchlorür bewirkt in Quecksilberchloridlösung zunächst einen weissen Niederschlag von Chlorür, welcher bei weiterem Zusatz von Zinnchlorür zu Metall reducirt wird.

d. Aus Quecksilberoxydul oder dessen löslichen Salzen und Chlorwasserstoff.

Das wie oben angegeben durch Fällung erhaltene schwarze Oxydul wird beim Uebergiessen mit Salzsäure und gelindem Erwärmen in weisses Chlorür überführt.

Lösliche Oxydulsalze, z. B. Oxydulnitrat, liefern auf Zusatz von Salzsäure oder gelöster Chloride das Quecksilberchlorür in Form eines gelblich weissen, schweren Pulvers.

2. Eigenschaften des Quecksilberchlorürs.

Die Sublimirbarkeit kann am besten durch Erhitzen des Chlorürs in einem trocknen Reagenzrohr gezeigt werden.

Säuren lösen in der Kälte das Quecksilberchlorür nicht.

Königswasser und Chlorwasser lösen es leicht zu Chlorid.

Kali- und Natronlauge verwandeln das Chlorür sofort in schwarzes Oxydul.

Ammoniaklösung überführt das Quecksilberchlorür alsbald in schwarzes Mercuroammoniumchlorid, NH_2Hg_2Cl.

§. 5.

Quecksilberjodür, Hg_2J_2.

1. Darstellung.

a. Eine Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Quecksilberoxydul wird vorsichtig mit Jodkaliumlösung vermischt, bis der entstandene Niederschlag eine grüne Farbe angenommen hat.

b. Quecksilberchlorür wird mit Jodkaliumlösung übergossen, wobei es sofort in grünes Jodür übergeht.

c. Quecksilberjodid wird beim Kochen mit überschüssiger Zinnchlorürlösung zunächst gelb, dann aber zu grünem Jodür; bei weiterem Erhitzen wird letzteres zu grauem Quecksilberpulver reducirt.

§. 6.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, $Hg_2(NO_3)_2$.

Das neutrale Salz bildet sich bei der Digestion des metallischen Quecksilbers mit kalter Salpetersäure. Die Darstellung dieses Nitrats wird man in Vorlesungen etwa derart ausführen, dass man einen Quecksilbertropfen mit concentrirter Salpetersäure einige Augenblicke digerirt und allzu starke Selbsterhitzung durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser vermindert. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit enthält dann so viel Oxydulsalz gelöst, dass Salzsäure einen kräftigen Chlorürniederschlag liefert, dessen Natur durch die beim Zufügen von Ammoniaküberschuss eintretende Schwarzfärbung zu charakterisiren ist.

§. 7.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul, Hg_2SO_4

bildet sich beim kurzen Kochen metallischen Quecksilbers mit wenig concentrirter Schwefelsäure[1]; ferner wenn die Lösung des Quecksilberoxydulnitrats mit verdünnter Schwefelsäure oder der Lösung eines Alkalisulfats vermischt wird, wobei sich das Salz als weisses Krystallmehl abscheidet.

[1] Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei.

§. 8.

Orthophosphorsaures Quecksilberoxydul, $(Hg_2)_3P_2O_8$,

entsteht als weisser, amorpher Niederschlag beim Eingiessen der Lösung des Oxydulnitrats in überschüssige Lösung des gewöhnlichen Natriumphosphats, Na_2HPO_4.

§. 9.

Kohlensaures Quecksilberoxydul, Hg_2CO_3.

Das normale Carbonat fällt als weissgelbes Pulver nieder beim Eingiessen einer verdünnten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in Natriumhydrocarbonatlösung. Der Niederschlag unter der Flüssigkeit schwärzt sich beim Erhitzen.

§. 10.

Reactionen der Quecksilberoxydulsalze.

Beim Glühen verflüchtigen oder zersetzen sich die meisten Quecksilbersalze.

Chlorwasserstoffsäure oder in Wasser gelöste Chloride fällen aus den Quecksilberoxydullösungen Quecksilberchlorür als weisses Pulver.

Bromwasserstoff oder gelöste Bromide liefern weisses Quecksilberbromür.

Jodwasserstoff oder Jodkaliumlösung fällen gelbgrünes Quecksilberjodür, welches sich in überschüssigem Jodkalium unter Quecksilberabspaltung löst.

Verdünnte Schwefelsäure bewirkt einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Quecksilberoxydul.

Schwefelwasserstoff fällt aus den Quecksilberoxydullösungen ein schwarzes Gemenge von Quecksilbersulfid, HgS, mit metallischem Quecksilber [1]).

Kali- oder Natronlauge fällen schwarzes Quecksilberoxydul.

---

[1]) Die selbst in den neuesten Lehrbüchern zu findende Angabe, es entstehe bei dieser Reaction Quecksilbersulfür, Hg_2S, ist schon vor Jahren von Jörgensen wiederholt als irrig erwiesen worden, da selbst bei Anwendung von essigsaurem Quecksilberoxydul und niedriger Temperatur in dem Niederschlag mit der Loupe Quecksilberkugeln zu beobachten sind.

Ammoniak giebt schwarze resp. graue Niederschläge, die in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslich sind und aus Mercuroammoniumverbindungen bestehen.

Normales Kalium- oder Natriumcarbonat liefert einen schmutzig weissen, bald sich schwärzenden Niederschlag.

Alkalihydrocarbonate fällen weisses, normales kohlensaures Quecksilberoxydul.

Dinatriumorthophosphat im Ueberschuss bildet Quecksilberoxydulphosphat als weissen Niederschlag.

Kaliumchromat oder -dichromat fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen chromsaures Quecksilberoxydul in Form eines rothen Niederschlages.

Metallisches Quecksilber wird aus den Oxydullösungen durch folgende Reagentien ausgeschieden:

Phosphorige und unterphosphorige Säure; Zink, Blei Kupfer etc. Ein mit Quecksilberoxydullösung benetztes, blankes Kupferblech bedeckt sich mit einer grauen Quecksilberhaut; durch Abwischen mit einem in verdünnte Salzsäure getauchten Tuche oder Filtrirpapierbausch erhält die amalgamirte Stelle schönen Silberglanz.

Zinnchlorür fällt aus Quecksilberoxydullösungen zuerst weisses Quecksilberchlorür, welches alsbald zu grauem Quecksilberpulver reducirt wird.

Eisenvitriol bewirkt anfangs die Fällung von weissem Quecksilberoxydulsulfat, welches alsbald in graues Metallpulver übergeht.

Beim Glühen mit Aetzkalk oder Soda im Glasrohr liefern die Quecksilbersalze ein aus Metallkügelchen gebildetes Destillat.

§. 11.

Quecksilberoxyd, HgO.

1. Darstellung.

a. Durch Erhitzen von Quecksilbernitrat.

In einem mit der Mündung etwas abwärts geneigten Reagenzrohr wird ein wenig salpetersaures Quecksilberoxydul vorsichtig erhitzt, bis sich keine rothbraunen Dämpfe mehr entwickeln. Der so erhaltene Rückstand besteht aus Quecksilberoxyd, welches in Folge der hohen Temperatur eine schwarzrothe Farbe zeigt, beim Erkalten aber gelbroth wird.

b. Aus Quecksilberoxydsalzen und Natronlauge.

Quecksilberchloridlösung giebt auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge einen gelben Niederschlag von wasserfreiem Quecksilberoxyd.

2. Eigenschaften.

a. Farbenänderung beim Erhitzen.

Wird trocknes Quecksilberoxyd im Reagenzrohr erhitzt, so nimmt es eine braunschwarze Farbe an, beim Abkühlen (z. B. durch Ausschütten auf einen Porzellanteller zu bewirken) kehrt die hellrothe Farbe zurück.

b. Zersetzung in der Glühhitze. Siehe S. 41.

c. Löslichkeit in Säuren und Kochsalzlösung.

Salpetersäure und Salzsäure lösen das Oxyd mit Leichtigkeit. Verhalten zu Chlornatriumlösung siehe bei Quecksilberchlorid.

§. 12.

Quecksilberchlorid, $HgCl_2$.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Quecksilber und Chlor.

Wird Quecksilber in einem kräftigen Chlorstrom stark erhitzt, so verbrennt es mit gelblicher Flamme zu Quecksilberchlorid und -chlorür.

Das Erhitzen des Quecksilbers geschieht zweckmässig in einer schwer schmelzbaren Kugelröhre, welche mit einer Vorlage verbunden ist (siehe Fig. 273, S. 505). Das überschüssige, mit Quecksilberchlorid-dämpfen gemengte Chlorgas entweicht durch den Tubulus der Vorlage und muss unbedingt dem Abzug oder einer Absorptionsflasche zugeführt werden. Das weisse, hauptsächlich aus Chlorid bestehende Sublimat setzt sich theils in dem stromabwärts gelegenen Theil der Kugelröhre an, theils sammelt es sich in der Vorlage.

b. Aus Quecksilber und Königswasser.

Das Metall löst sich leicht beim Erwärmen in Königswasser; beim Erkalten der nahezu gesättigten Lösung krystallisirt das Chlorid aus.

c. Aus Quecksilberoxyd und Salzsäure.

Quecksilberoxyd wird mit etwas concentrirter Salzsäure im Reagenzrohr zum Sieden erhitzt. Die so erhaltene Lösung des Chlorids liefert beim Erkalten (durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser zu beschleunigen oder durch Ausgiessen der heissen Lösung in einen grossen Glaskolben und Umschwenken darin) sofort weisse Krystalle; war die Säure nahezu mit Quecksilberoxyd gesättigt worden, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei.

d. Aus Quecksilberoxyd und Chlornatriumlösung.

Quecksilberoxyd löst sich beim Erwärmen in Kochsalzlösung auf und es bildet sich Natriumhydroxyd, dessen Gegenwart durch rothes Lakmuspapier zu erkennen ist.

e. Durch Sublimation eines Quecksilberoxydsalzes mit Chlornatrium.

Letzteres muss zuvor für sich allein durch Erhitzen entwässert (verknistert) werden. Ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz liefert beim Erhitzen im trocknen Reagenzrohr ein weisses, aus Quecksilberchlorid bestehendes Sublimat, indess lässt sich die stattgehabte Umsetzung nicht äusserlich wahrnehmen.

2. Eigenschaften des Quecksilberchlorids.

Seine leichte Sublimirbarkeit kann durch Erhitzen im Reagenzrohr oder Rundkolben gezeigt werden. Das Verhalten des Chlorids zu Reductionsmitteln siehe S. 543, §. 4, c.

§. 13.

Quecksilberbromid, $HgBr_2$.

Bildungsweisen.

a. Aus Quecksilber und Brom.

Wird Quecksilber mit ein wenig Bromwasser geschüttelt, so entfärbt sich letzteres alsbald. Der entstehende graue Niederschlag ist ein Gemenge von Quecksilberbromür mit metallischem Quecksilber. Herrscht schliesslich das Brom vor, so enthält die Lösung Quecksilberbromid.

b. Quecksilberoxyd löst sich leicht in Bromwasserstoffsäure zu Bromid.

§. 14.

Quecksilberjodid, HgJ_2.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Quecksilber und Jod.

Beim Erhitzen vereinigen sich beide Elemente unter Erglühen. Am besten bringt man in die eine Kugel einer zweikugeligen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas (siehe Fig. 162, S. 236) etwas Quecksilber und in die

andere dem zugeschmolzenen Röhrenende naheliegende Kugel etwas Jod und erhitzt beide Kugeln. Der Joddampf hat keinen anderen Ausweg, als zu dem erhitzten Quecksilber, und unter Feuererscheinung findet die Vereinigung statt. Das entstandene Jodid sublimirt grösstentheils und bildet gelbe und rothe Kryställchen.

(Beim Zusammenreiben von Quecksilber mit Jod unter Zusatz von etwas Weingeist bildet sich gleichfalls Quecksilberjodid und die Masse wird braunroth, doch tritt die charakteristische intensiv rothe Färbung erst nach längerer Zeit ein.)

b. Aus Quecksilberchlorid und Jodkalium.

Wird eine Lösung von Quecksilberchlorid mit nicht überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt, so entsteht ein ziegelrother Niederschlag von Quecksilberjodid, welcher sehr leicht von überschüssigem Jodkalium gelöst wird. Auch Quecksilberchloridlösung nimmt den Niederschlag, besonders beim Erwärmen, auf.

c. Quecksilbersulfat geht beim Uebergiessen mit Jodwasserstoffsäure sofort in zinnoberrothes Jodid über.

2. Eigenschaften.

a. Umwandlung der rothen Modification in die gelbe.

Erhitzt man das trockne rothe Jodid im Reagenzrohr oder Kölbchen vorsichtig über der Gaslampe (auf etwa 150°), so nimmt die ganze Masse eine lebhaft gelbe Farbe an, ohne sich zuvor in Dampf verwandelt zu haben, resp. sublimirt zu sein.

Um das Jodid durch Sublimation in gelben Krystallen zu erhalten, erhitze man vor der Vorlesung etwas der trocknen rothen Verbindung langsam in einem Porcellantiegel oder Porcellanschälchen und stülpe ein passendes Porcellanschälchen oder Uhrglas mit der Oeffnung nach unten darüber. Das Erhitzen kann am sichersten durch Benutzung einer kleinen Gasflamme regulirt werden, welche man in geeigneter Weise hin- und herbewegt.

Wird der obere Theil des Tiegels nicht heiss genug, so gelangt nur wenig Sublimat bis in die Vorlage, sondern bleibt im Tiegel selbst. Ist die Hitze zu stark, so werden die sublimirten Krystalle wieder roth und das Uhrglas kann springen.

In der Vorlesung selbst lässt sich die Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Reagenzrohr zeigen, doch ist es rathsam, ein vorher angefertigtes Präparat bereit zu halten.

Drückt oder ritzt man einen so erhaltenen gelben Krystall, so wird er sofort an der Berührungsstelle roth, und bald verbreitet sich die Röthung (Umwandlung der rhombischen in die quadratisch krystallisirende Modification) über die mit dem berührten Krystall im Zusammenhang stehende gelbe Salzmasse.

b. Verhalten zu Lösungsmitteln.

Quecksilberjodid ist in Weingeist löslich.

Die heiss bereitete alkoholische Lösung scheidet beim Verdunsten auf einem Uhrglas gelbe und rothe Krystalle aus.

Wasser schlägt aus der weingeistigen Lösung das Jodid als hellgelbes Pulver nieder.

Eine Lösung von unterschwefligsaurem Natrium löst Jodquecksilber mit Leichtigkeit.

3. Doppeljodide des Quecksilbers.

Ein Quecksilber-Kupferjodid und ein Quecksilber-Silberjodid sind durch eigenthümliche Farbenwandlung bei gelindem Erwärmen von besonderem Interesse.

Das Kupfersalz, $Cu_2J_2 . HgJ_2$, wird in folgender Weise erhalten. Zu einer Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium wird Kupfersulfatlösung gefügt, wodurch sich ein brauner Niederschlag bildet, welcher mit der Flüssigkeit zum Kochen erhitzt unter Abgabe von Joddämpfen tiefschwarz wird. Lässt man hierauf den Niederschlag erkalten, durch Ausgiessen in eine Porcellanschale, oder durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser, so nimmt er plötzlich eine lebhaft rothe Farbe an. Durch Decantation kann der Niederschlag leicht ausgewaschen werden und zeigt beim Erwärmen sofort wiederum die Farbenwandlung. Um auf grössere Entfernung hin den Versuch sichtbar zu machen, ist es zweckmässig, vor der Vorlesung weissen Carton oder Blechstreifen mit einem aus dem Niederschlag und ganz wenig Gummilösung bereiteten Brei zu bestreichen und den Anstrich trocknen zu lassen. Wird ein solcher Carton oder Blechstreifen mit der gefärbten Seite einen Moment über eine Flamme gehalten oder durch dieselbe gezogen, so hat der Anstrich schwarze Farbe angenommen; sehr bald, rascher beim Berühren oder Daraufblasen, stellt sich mit der Abkühlung die ursprüngliche zinnoberrothe Farbe wieder her.

Da die Farbenwandlung schon unter dem Siedepunkt des Wassers (etwa bei 70°) eintritt, so empfiehlt R. Röttger ein Blechgefäss aussen mit dem rothen Anstrich zu versehen und kochendes Wasser in das Gefäss zu giessen. Ist die Aenderung erfolgt, so kann durch Ausgiessen des heissen Wassers und Einfüllen von kaltem Wasser das anfängliche Roth rasch wiederhergestellt werden.

Das Doppeljodid lässt sich aus der Lösung des rothen Niederschlages in kochender Salzsäure durch Abkühlen in Form eines Krystallpulvers rein erhalten, doch zeigt dieses Product eine dunkler rothe Farbe wie die gefällte Verbindung und ist deshalb weniger zur Hervorrufung des Farbenwechsels geeignet.

Das Silber-Quecksilberjodid siehe bei Silberjodid.

§. 15.

Quecksilbersulfid, HgS.

1. Bildungsweisen.

a. Aus Quecksilber und Schwefel.

Durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilber und Schwefelblumen im trocknen Reagenzrohr entsteht ein theils tiefschwarz glänzendes, theils grau metallisches Sublimat. Beim Zerreiben liefert dasselbe dunkelrothen Zinnober.

b. Aus Quecksilber und Alkalisulfiden.

Schüttelt man ganz concentrirtes, mit Schwefel gesättigtes Schwefelammonium in einem Kolben mit etwas Quecksilber kräftig, so bildet sich alsbald ein schwarzer, aus Quecksilbersulfid und Quecksilberkügelchen bestehender Niederschlag. Bleibt dieser unter der immer noch tiefgelben Flüssigkeit einige Tage stehen, so geht er in feurigrothen Zinnober über. Oft ist diese Umwandlung schon am nächsten Tage erfolgt.

Wird schwarzes Quecksilbersulfid in einem Rundkölbchen mit einigen Tropfen concentrirter Lösung von Kaliumschwefelleber (s. d.) kochend eingedampft, so nimmt der Gefässinhalt, sobald er eingetrocknet ist, eine schön rothe Farbe an. Es darf nicht so stark erhitzt werden, dass der gebildete Zinnober in Folge der Hitze vorübergehend schwarz erscheint. Beim Auslaugen mit Wasser bleibt schön rother Zinnober zurück.

c. Aus Quecksilbersalzen und Schwefelwasserstoff.

Die Lösung eines Quecksilberoxydsalzes, z. B. des Chlorids giebt mit Schwefelwasserstoffwasser zunächst einen weissen, bei mehr Schwefelwasserstoff gelb, dann braunroth und schliesslich schwarz werdenden Niederschlag. Siehe S. 554, e. Derselbe besteht aus Quecksilbersulfid; wird ein Oxydulsalz angewendet, so entsteht ein schwarzer, aus Quecksilbersulfid und Quecksilberpulver gemischter Niederschlag. (Siehe S. 546, Anmerkung.

d. Von den directen Bildungsweisen des Zinnobers aus einer Lösung sei folgende hervorgehoben (Hausamann'sches Verfahren). Quecksilberchloridlösung wird mit Ammoniak ausgefällt und das ausgeschiedene, sogenannte weisse Präcipitat, ohne die überstehende Flüssigkeit davon zu trennen, durch Zusatz von gelöstem unterschwefligsaurem Natrium eben aufgelöst. Die so erhaltene klare Flüssigkeit scheidet bei andauerndem Erhitzen auf etwa 70° allmälig einen schön rothen Zinnober ab. Das Erhitzen wäre durch Einstellen des

die Flüssigkeit enthaltenden Kölbchens oder Reagenzrohrs in ein durch eine kleine Gasflamme nicht ganz bis zum Sieden gebrachtes Wasserbad auszuführen. Schon nach einer Viertelstunde ist ein rother Niederschlag entstanden. Würde man jene Flüssigkeit einige Minuten der Kochhitze aussetzen, so besässe der allerdings rascher präcipirte Zinnober eine röthlichbraune Farbe.

2. Eigenschaften und Reactionen des Quecksilbersulfids.

a. Verhalten in der Hitze.

Schwarzes Sulfid geht bei der Sublimation in dunkelrothen Zinnober über, welcher sich in grau metallglänzenden Krusten ansetzt.

Zinnober nimmt beim schwachen Erhitzen, z. B. in einem Reagenzrohr über der Gasflamme eine dunkler rothe und schliesslich schwarze Farbe an, welche beim langsamen Abkühlen wiederum in Roth übergeht.

Wird Zinnober bis zum Schwarzwerden erhitzt und dann durch Eingiessen in kaltes Wasser rasch abgekühlt, so kehrt die rothe Farbe nicht zurück; das Quecksilbersulfid ist dann dauernd in die schwarze Modification übergegangen.

b. Verhalten zu Säuren und anderen chemischen Lösungsmitteln.

Salzsäure und Salpetersäure lösen jede für sich das Quecksilbersulfid (rothe und schwarze Modification) selbst in der Wärme kaum auf; Königswasser löst mit Leichtigkeit unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Quecksilberchlorid (nebst etwas Schwefelsäure, welche durch Zusatz von Chlorbaryum nachgewiesen werden kann). Jodwasserstoffsäure verwandelt das Sulfid unter lebhafter Schwefelwasserstoffentwicklung (durch Bleipapier nachweisbar) in rothes Jodid. Bei verdünnterer Säure ist Erwärmen nöthig.

Natriummonosulfid, welches mit etwas Natronlauge versetzt ist, löst schwarzes und rothes Quecksilbersulfid sehr leicht auf (eventuell durch Erwärmung zu unterstützen). Säuren scheiden aus dieser Lösung unter Schwefelwasserstoffentwicklung schwarzes Quecksilbersulfid aus, auch wenn vorher die rothe Modification in die Lösung gebracht worden war.

c. Verhalten zu Metallen.

Kupfer und Messing zersetzen das Quecksilbersulfid (auch das rothe) schon in der Kälte bei inniger Berührung, wie sie z. B. durch Verreiben von trocknem oder besser mit Wasser schwach befeuchtetem Zinnober mit Hülfe eines Korkstopfens auf einem blanken Kupferblech bewirkt wird. Der Zinnober wird schwärzlich und nach dem Abspülen mit Wasser zeigt

sich das Kupferblech mit einer (theilweise schon losgesprungenen) schwarzen Schwefelkupferschichte bedeckt, unter welcher silberglänzendes Amalgam sich gebildet hat; die Farbe desselben tritt beim Ueberfahren mit einem in Salzsäure getauchten Papierstreifen hervor.

Eisen zersetzt das Quecksilbersulfid beim Erhitzen. Wird ein Gemenge von rothem oder schwarzem Sulfid mit überschüssigen Eisenfeilspähnen oder mit Eisenpulver (etwa dem sechsfachen Volum) im trocknen Reagenzrohr stark erhitzt, so bildet sich an den kälteren Stellen der Gefässwand ein Ring von Quecksilberkügelchen, während schwarzes Schwefeleisen zurückbleibt, welches als solches durch seine Fähigkeit, mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas (kenntlich an der Schwarzfärbung eines mit Bleilösung getränkten Fliesspapierblattes) zu entwickeln, erkannt werden kann. (Scharf ist dieser Beweis indess nicht, da auch ein Gemenge von Zinnober und Eisenfeile mit Salzsäure schwefelwasserstoffhaltiges Gas entwickelt.)

d. Zinnober und ammoniakalische Silberlösung.

Beim Uebergiessen von Zinnober mit ammoniakalischer Silberlösung (durch Zusatz überschüssigen Ammoniaks zu Silbernitratlösung zu bereiten) geht die rothe Farbe sofort in Schwarz über. Der neugebildete Körper ist eine Verbindung von basischem Quecksilberoxydnitrat mit Amidquecksilber, gemischt mit schwarzem Quecksilbersulfid. Durch diese Reaction können andere rothe Körperfarben von Zinnober unterschieden werden (z. B. im Siegellack).

e. Quecksilbersulfid und Quecksilberoxydsalze.

Wird eine Quecksilberoxydsalzlösung mit ganz wenig Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zusammengebracht, so entstehen weisse Niederschläge, welche auf 2 Mol. Quecksilbersulfid 1 Mol. Oxydsalz enthalten.

Dieselben weissen Verbindungen entstehen, wenn schwarzes Quecksilbersulfid (am besten auf nassem Wege bereitet und unter Wasser befindlich) mit einer concentrirten Quecksilberoxydnitrat- oder Quecksilberchloridlösung übergossen und eventuell schwach erwärmt wird.

Die so erhaltenen, von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen getrennten Verbindungen, $2\,HgS . Hg(NO_3)_2$, resp. $2\,HgS . HgCl_2$, werden durch Natronlauge geschwärzt, da Quecksilbersulfid und -oxyd sich abscheidet.

§. 16.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, $Hg(NO_3)_2$.

Bildung.

Quecksilberoxyd wird leicht von verdünnter Salpetersäure gelöst.

Das Salz entsteht ferner beim Kochen von Quecksilber oder von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit concentrirter Salpetersäure.

Man nehme nicht zu wenig der letzteren und erhitze kurze Zeit im Reagenzrohr zum starken Kochen, bis eine herausgenommene Probe durch Salzsäure nicht mehr gefällt wird.

§. 17.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgSO_4$.

1. Bildung.

Beim längeren Erhitzen von Quecksilber mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure entsteht das Oxydsalz aus dem anfänglich gebildeten Oxydulsalze; es entweicht Schwefligsäure-Anhydrid und beim Erkalten hinterbleibt das Sulfat als weisse Salzmasse.

2. Reactionen.

Wird das normale Sulfat mit viel Wasser übergossen, so zerfällt es, und während ein saures Salz in Lösung geht, hinterbleibt der sogenannte mineralische Turbith, $HgSO_4 . 2HgO$, als gelbes Pulver.

§. 18.

Quecksilberammoniumverbindungen.

Mercuroammoniumchlorid, NH_2Hg_2Cl, ist ein schwarzes Pulver, welches beim Uebergiessen von Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2, mit Ammoniaklösung entsteht.

Mercuroammoniumnitrat, $NH_2Hg_2NO_3$, entsteht als schwarzer Niederschlag auf Zusatz von verdünntem Ammoniak zu einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Mercuriammoniumchlorid, NH_2HgCl (weisses Präcipitat), scheidet sich auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu Quecksilberchloridlösung als weisser Niederschlag aus.

Mercuridiammoniumchlorid, $Hg(NH_3Cl)_2$, bildet sich als weisser Niederschlag, wenn Natriumcarbonatlösung zu einer mit Salmiak versetzten Quecksilberchloridlösung gefügt wird.

§. 19.

Reactionen der Quecksilberoxydsalze.

Mit den Oxydulsalzen haben sie die Sublimirbarkeit und die leichte Reducirbarkeit durch glühenden Kalk oder durch Metalle, z. B. Kupfer, gemeinsam, welch letzteres sich auch in Oxydsalzlösungen mit Amalgam bedeckt; von den Oxydulsalzen unterscheiden sie sich durch folgendes Verhalten.

Verdünnte Salzsäure bewirkt keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoffwasser fällt bei geringem Zusatz in etwas concentrirten Lösungen einen weissen Niederschlag (s. o. §. 15, e), welcher bei weiterer Beifügung des Fällungsmittels zunächst gelb, dann rothbraun und schliesslich schwarz wird. Das schwarze Quecksilbersulfid ist fast unlöslich in Säuren.

Ammoniak fällt aus Quecksilberoxydlösungen weisse Niederschläge, welche als Ammoniumsalze zu betrachten sind, in welchen der Wasserstoff des Ammoniums theilweise durch Quecksilber ersetzt ist.

Natronlauge scheidet gelbes Quecksilberoxyd aus.

Zinnchlorür und manche andere Reductionsmittel (z. B. SO_2), bewirken in Quecksilberchloridlösung einen Niederschlag von Quecksilberchlorür; bei weiterem Zusatz von Zinnchlorür wird derselbe zu grauem Quecksilberpulver reducirt.

Silber.

§. 1.

Abscheidung des Metalls aus seinen Verbindungen.

1. Aus Silberoxyd.

Silberoxyd zerfällt beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff.

Das Erhitzen des trocknen Oxyds (eine Messerspitze voll) ist in einem Reagenzröhrchen auszuführen. Plötzlich verwandelt sich das braungraue Pulver in mattweisses, moosartig verästeltes Metall. Die stattgehabte Entwicklung des Sauerstoffs lässt sich durch einen in das Reagenzrohr eingetauchten, glimmenden Holzspahn leicht nachweisen.

In Wasserstoffgas findet die Reduction des Silberoxyds bei noch niedrigerer Temperatur (circa 100^0) unter Wasserbildung statt. Der Versuch wäre in einer Kugelröhre auszuführen, Fig. 77, S. 114.

2. Aus Silbersulfid.

a. Durch Erhitzen in Wasserstoffgas.

Der Versuch wird dem zuletzt erwähnten analog ausgeführt. Das entwickelte Schwefelwasserstoffgas lässt man in Bleilösung eintreten oder gegen ein Papierblatt strömen, welches mit Bleilösung getränkt ist. Siehe Fig. 182, S. 282.

b. Durch Erhitzen in Sauerstoffgas.

Beim Erhitzen des Schwefelsilbers in Sauerstoff oxydirt sich nur der Schwefel, während metallisches Silber zurückbleibt. Siehe S. 302, c.

3. Durch Glühen von Silbersalzen organischer Säuren.

Essigsaures Silber, welches durch Fällen von concentrirter Silbernitratlösung mit Natriumacetat als krystallinischer, leicht durch Decantation auszuwaschender Niederschlag erhalten wird, hinterlässt beim Erhitzen im trocknen Reagenzrohr (bis nahe zum Glühen) metallisches Silber als weisse glänzende Masse.

4. Reduction der Silbersalze auf nassem Wege.

a. Silberspiegel auf Glas.

Zur Erzielung eines schönen, gleichmässigen Silberspiegels nach den unten angegebenen Methoden ist vor Allem die zu überziehende Glasfläche aufs Vollkommenste zu reinigen, was zunächst durch Kalilauge, dann durch concentrirte Salpetersäure und schliesslich nach dem Ausspülen noch mit Alkohol zu geschehen hat, worauf man die Gefässe umgekehrt an einem staubfreien Ort austrocknen lässt. Das Silber setzt sich an allen von der Versilberungsflüssigkeit benetzten Stellen des Glases an, aber nur die das Glas unmittelbar berührende Fläche der Silberschicht ist spiegelnd, die der Flüssigkeit zugewandte Schichtseite erscheint mattweiss.

α. Wird eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat (erhalten durch Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu Silbernitratlösung, bis der anfangs entstandene Niederschlag gerade gelöst ist) mit einer Lösung von Milchzucker vermischt, dann ein wenig Natronlauge zugefügt und vorsichtig erwärmt, so scheidet sich metallisches Silber als ein die innere Glaswand überziehender, prächtig glänzender Spiegel ab. Setzt man das Erhitzen bis zum Kochen fort, so reisst sich die ziemlich dick gewordene Silberschicht los und bildet einen Ballen zusammengerollter Metallfolie.

β. Um ohne Anwendung von Wärme Silberspiegel auf Glas herzustellen, können folgende erprobte Verfahrungsweisen benutzt werden.

10 g Silbernitrat löst man in destillirtem Wasser, versetzt dann mit so viel verdünnter Ammoniakflüssigkeit, bis der entstandene Niederschlag beim Umrühren fast vollständig verschwindet, filtrirt die Lösung und verdünnt sie auf 1 l.

Andererseits stellt man sich eine zweite Silberlösung folgendermaassen her. 2 g Silbernitrat werden in 1 l siedendem destillirtem Wasser gelöst, worauf man 1·66 g Seignettesalz (weinsteinsaures Kalium-Natrium) zufügt und kurze Zeit kochen lässt, bis der entstandene Niederschlag eine graue Farbe zeigt. Hierauf wird die Flüssigkeit noch heiss filtrirt.

Die Herstellung dieser beiden Lösungen muss vor der Vorlesung und bei Abschluss allzu grellen Sonnenlichtes geschehen. Beim Aufbewahren an einem dunklen Ort halten sich die Lösungen Monate lang unverändert.

Werden beide Lösungen zu gleichen Volumina gemischt, so findet die Ausscheidung prächtig spiegelnden Silbers an den Gefässwänden schon in der Kälte nach einiger Zeit statt. Sofort tritt die Versilberung ein, wenn die zweite Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt worden war.

Für Vorlesungszwecke wird man in einige Kölbchen oder Flaschen direct die beiden Flüssigkeiten in etwa gleichen Volumverhältnissen dem Augenmaass nach eingiessen, umschütteln und dann ruhig stehen lassen. Die Silberschicht kann durch mehrmaliges Wiederholen der Operation mit neuen Flüssigkeiten verstärkt werden.

γ. Nach einer anderen, ebenfalls zuverlässigen Methode löst man 17 g Silbernitrat und 28 g Seignettesalz jedes für sich in einer beliebigen Menge destillirten Wassers und giesst die Lösungen zusammen. Der aus weinsaurem Silber bestehende weisse Niederschlag ballt sich bei gelindem Rütteln rasch zusammen (starkes Schütteln bewirkt das Gegentheil) und ist nun leicht durch Decantation (zwei- bis dreimal) auszuwaschen. Mit etwas Wasser übergossen kann der Niederschlag beliebig lange im Dunkeln, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden.

Zur Ausführung der Versilberungsoperation giesst man mehr Wasser auf den Niederschlag und setzt vorsichtig so viel sehr verdünnte Ammoniakflüssigkeit zu, dass selbst nach Verlauf einer Minute noch eine kleine Menge des Silbersalzes ungelöst bleibt; hat man den Punkt überschritten, so ist noch mehr weinsaures Silber beizufügen.

Schon nach wenigen Minuten beginnt die Silberabscheidung, welche man durch Zusatz von Wasser verlangsamen kann. Wird die Flüssigkeit nun in die zur Versilberung bestimmten, zuvor vollkommen gereinigten Glasgefässe gegossen, so tritt die Spiegelbildung alsbald ein.

δ. Will man nur die Thatsache der Versilberung zeigen ohne Rücksicht auf die Gleichmässigkeit des Ueberzuges, so genügt es, in einem Kölbchen oder Reagenzrohr eine beliebig verdünnte Silberlösung mit überschüssiger Lösung von Seignettesalz zu fällen, den Niederschlag einmal durch Decan-

tation auszuwaschen, und dann mit Wasser und nur so viel sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu versetzen, dass er nicht völlig gelöst wird. Nach kurzer Zeit, augenblicklich beim Erwärmen, tritt die Versilberung der Gefässwand ein.

b. Abscheidung des Silbers aus seinen Lösungen durch Metalle.

Magnesium, Zink und Kupfer schlagen das Silber aus seinen Salzlösungen (man verwende Silbernitratlösung) sofort nieder. Die blanken Metallstäbchen oder Blechstreifen bedecken sich dabei mit moosartig verästeltem Silber. In Folge galvanischer Wirkung bei der Berührung der beiden Metalle setzt sich die Silberabscheidung immer weiter fort, doch wird zuletzt, z. B. bei Anwendung von Kupfer auch etwas Kupfer aus der Lösung mit niedergeschlagen.

Quecksilber scheidet bei Berührung mit Silberlösung Silberamalgam aus.

Man bringt einen kleinen Quecksilbertropfen in mässig concentrirte Silbernitratlösung, die sich in einem Becherglas befindet und lässt das Ganze ruhig stehen. Nach einigen Minuten bedeckt sich das Quecksilber mit glänzenden Blättchen und Nadeln, die bald zu zolllangen, die ganze Flüssigkeit durchziehenden, prächtig silberglänzenden Krystallnadeln hervorwachsen.

Reduction des Chlorsilbers siehe bei diesem.

c. Abscheidung des Silbers durch Elektrolyse.

α. Galvanische Versilberung.

Der Elektrolyse wird eine Lösung von Cyansilber in Cyankalium unterworfen, die sich am einfachsten darstellen lässt durch Zusatz von etwas mehr Cyankaliumlösung zu einer Lösung von Silbernitrat, als nöthig ist, um den anfangs entstandenen Niederschlag von Cyansilber wiederum aufzulösen.

Auch durch Auflösen von Chlorsilber in Cyankaliumlösung kann eine brauchbare Flüssigkeit gewonnen werden. Die Silberlösung giesst man je nach der Form des zu versilbernden Gegenstandes in ein Becherglas, einen Glascylinder oder eine Glasschale, taucht den durch eine Platinplatte oder eine Platte reinen (kupferfreien) Silbers gebildeten positiven Pol (Kohlenpol) eines einzigen, schwach geladenen Elementes ein und hängt dann den mit dem negativen Pol (Zinkpol) in metallische Berührung gebrachten, zu versilbernden Gegenstand in die Flüssigkeit, so dass er nirgends die andere Polplatte berührt. Als Object dient irgend eine Münze, Platte etc. aus Neusilber, Kupfer etc., welche zuvor mittelst Säure oder auf eine sonstige Weise, z. B. durch Reiben mit Sand oder Glaspapier gereinigt ist. Die Schicht des niedergeschlagenen Silbers wird zunächst dem negativen Poldraht und an denjenigen Stellen des Objectes

am dicksten, welche der positiven Polplatte am nächsten gegenüberstehen.

Handelt es sich also darum, zu irgend einem Zweck eine gleichmässige Versilberung zu erzielen, so muss die Lage des mit grosser Sorgfalt gereinigten Objectes [1]) von Zeit zu Zeit geändert werden. Der Strom darf nie so stark sein, dass sich am zu versilbernden Gegenstand Gasblasen entwickeln. Sollte sich letzterer mit pulverförmig niedergeschlagenem Silber bedeckt haben, was bei zu starkem Strom oder bei Mangel an Cyankalium leicht vorkommen kann, so muss das Pulver hinweggebürstet und der Gegenstand von neuem blank geputzt werden.

Um dem Silberüberzug Glanz zu ertheilen, ist er mittelst Kreidepulver und einem Leinwandlappen vorsichtig zu reiben.

β. Elektrolyse von Silbernitrat.

Unterwirft man eine ganz concentrirte, von überschüssiger Säure freie Silbernitratlösung zwischen den Platinpolen einer aus mindestens zwei Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie der Elektrolyse, so scheidet sich am negativen (Zink-) Pol das Silber als prächtig glänzendes, dendritisch geordnetes Aggregat kleiner Kryställchen aus, an welchen mit der Loupe deutlich Octaëder- und Würfelflächen zu erkennen sind, während am positiven Pol in Folge des freiwerdenden Sauerstoffs Silbersuperoxyd gebildet wird, das in Form schwarzer Krystallnadeln den Poldraht umgiebt.

Ist die Silbernitratlösung nicht ganz concentrirt und säurefrei, so werden keine Superoxydkrystalle erhalten, da das entstehende Superoxyd sich sofort unter Braunfärbung der Flüssigkeit auflöst.

§. 2.

Eigenschaften des Silbers.

1. Spectrum des Silbers.

a. Im elektrischen Lichtbogen siehe S. 420, d.

b. Flammenfärbung.

Wird etwas festes Silbernitrat am Oehr des Platindrahts in eine nichtleuchtende Gasflamme gebracht, so zeigt sich eine charakteristische

[1]) Wird die Versilberung um ihrer selbst willen, nicht als Vorlesungsversuch, ausgeführt, so hat man der Vorbereitung des Objectes grosse Sorgfalt zu widmen. Die Reinigung geschieht zuerst mittelst Natronlauge, dann durch Abreiben mit in verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure getauchten Lappen und schliesslich durch Bürsten mit Weinsteinpulver und Wasser. Der gehörig abgespülte Gegenstand wird dann mit dem Poldraht verbunden, sofort in das Versilberungsbad eingesenkt, in welches der positive Pol bereits eingetaucht sein muss.

blaue Flammenfärbung, welche im Spectralapparat helle Linien erkennen lässt.

2. Verhalten des Silbers zu Ozon.

Die Bildung von Silbersuperoxyd bei der Einwirkung von Ozon auf metallisches Silber wurde früher erwähnt, siehe S. 60, d.

3. Verhalten zu Säuren.

Als bestes Lösungsmittel dient concentrirte oder mässig verdünnte Salpetersäure. Auch völlig kupferfreies Silber giebt anfangs eine grün gefärbte Lösung, deren Farbe von aufgelöster salpetriger Säure herrührt. Nach dem Verjagen der salpetrigen Dämpfe durch Erhitzen ist die Flüssigkeit farblos.

Concentrirte heisse Salzsäure löst Silberpulver; aus der Lösung wird durch viel Wasser das aufgenommene Chlorsilber gefällt.

§. 3.

Silberoxydul, Ag_4O.

Bildung und Eigenschaften.

Wird eine Lösung von Silbernitrat mit der Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt, so scheidet sich sofort tiefschwarzes Silberoxydul aus.

Dasselbe löst sich nicht leicht in verdünnter Salpetersäure (wie dies bei Silberoxyd der Fall wäre), bei längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen wird es aber zersetzt; es geht Silberoxyd in Lösung und hellgraues metallisches Silber bleibt in Pulverform zurück.

Ueber das Verhalten zu Salzsäure siehe bei Silberchlorür.

Eine sehr verdünnte ammoniakalische Silberlösung liefert auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenvitriollösung oder der Lösung von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat sofort einen tiefschwarzen Niederschlag der Verbindung $Ag_4O . Fe_2O_3 . 2 FeO$. Diese giebt beim Erwärmen mit Salzsäure ihren Eisengehalt ab und es hinterbleibt violettes Silberchlorür, Ag_2Cl.

§. 4.

Silberchlorür, Ag_2Cl.

1. Bildungsweisen.

Wenn schwarzes Silberoxydul (s. o.) mit mässig verdünnter Salzsäure erhitzt wird, so verwandelt es sich in violettes Silberchlorür.

Wird Silberchlorid, $AgCl$, dem Sonnen- oder Tageslicht ausgesetzt, so nimmt es rasch eine blauviolette bis violettschwarze Farbe an, welche durch die Bildung von Chlorür veranlasst ist. Siehe auch bei Silberchlorid.

Auf einer blankgeriebenen (fettfreien) Silberplatte oder Silbermünze erzeugt ein Tropfen Eisen- oder Kupferchloridlösung einen schwarzen Fleck, in Folge von entstandenem Silberchlorür.

Beim Erwärmen von Silberpulver mit Eisenchlorid- oder Kupferchloridlösung verwandelt sich jenes in dunkelviolettes Silberchlorür.

2. Verhalten zu Ammoniak und unterschwefligsaurem Natrium.

Wird das aus Silberoxydul und Salzsäure wie oben angegeben erhaltene, violette Silberchlorür nach dem Auswaschen durch Decantation mit Ammoniak- oder Natriumhyposulfitlösung erwärmt, so löst sich ein Theil des Silbers als Chlorid, der andere Theil bleibt als gelbgrauer Metallschwamm zurück, der beim Reiben mit dem Glasstab Silberglanz erhält.

§. 5.

Silberoxyd, Ag_2O.

1. Darstellung.

a. Silbernitratlösung wird mit chlorfreier Natronlauge oder mit Barytwasser gefällt.

Der braune Niederschlag wird vom Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst, wohl aber mit Leichtigkeit von verdünnter Salpetersäure.

b. Frisch gefälltes Chlorsilber verwandelt sich beim Kochen mit Natronlauge alsbald in schwärzliches Silberoxyd.

2. Verhalten des Silberoxyds.

a. Zersetzung in der Hitze und in Wasserstoff. Siehe S. 556, §. 1.

b. Silberoxyd und amorpher Phosphor.

Wegen der leichten Abgabe des Sauerstoffs liefert Silberoxyd ähnlich den chlorsauren Salzen mit verbrennlichen Stoffen leicht entzündliche Gemenge. So entflammt sich ein Gemisch von Silberoxyd mit amorphem Phosphor beim Reiben in einem innen nicht glasirten Mörser. Man verwende von jedem Gemengtheil nur eine kleine Messerspitze voll.

c. Silberoxyd und Säuren.

Verdünnte Salpetersäure löst es leicht, verdünnte Salzsäure in geringem Ueberschuss verwandelt es in weisses Chlorsilber, verdünnte Schwefelsäure führt es in schwerlösliches weisses Sulfat über.

d. Silberoxyd und Ammoniak.

Frisch gefälltes Silberoxyd löst sich leicht in Ammoniakflüssigkeit.

Nicht zu verdünnte Silbernitratlösung giebt bei ganz geringem, vorsichtigem Zusatz von Ammoniak einen braunen, aus Silberoxyd bestehenden Niederschlag, der sich in mehr Ammoniak sofort wieder auflöst.

Berthollet's Knallsilber kann gefahrlos am kürzesten aus frisch gefälltem, durch Decantation ausgewaschenem, noch feuchtem Chlorsilber hergestellt werden, indem man eine Messerspitze voll davon in möglichst wenig ganz concentrirtem Ammoniak löst und zu dieser in einem weiten Reagenzrohr befindlichen Lösung, in welcher kein Glasstab stehen darf, nach und nach kleine Stücke von Aetzkali fügt, bis das Aufschäumen (Austreten von Ammoniakgas) aufhört. Erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark, so kühlt man das Gefäss durch Eintauchen in kaltes Wasser. Man vermeide sehr heftige Erschütterung der Flüssigkeit und versuche nicht dieselbe mit einem Glasstab umzurühren, da leicht unter Wasser Explosion erfolgt. Nach beendeter Reaction ist die Flüssigkeit mit Wasser zu verdünnen und dann der schwarze Niederschlag abzufiltriren. Das Filter kann etwas mit Wasser ausgewaschen werden, ist dann zusammenzufalten, wie bei Jodstickstoff angegeben wurde, und noch nass mit der Scheere vorsichtig in Streifen zu zerschneiden.

Wird ein solcher, mit etwas Knallsilber bedeckter Papierstreifen noch feucht in eine Flamme gehalten, so verpufft das Knallsilber nur schwach. Ist der Streifen aber zuvor durch Auflegen auf eine warme Platte (über einem Wasserbad z. B.) oder an der Luft völlig getrocknet, so findet bei der Einführung in eine Flamme oder beim Betupfen mit einem Glasstab auf einer harten Unterlage kräftige Explosion statt. Das Explodirenlassen des Knallsilbers durch Berührung unter Wasser ist nicht sicher genug, um als Vorlesungsversuch empfohlen zu werden. (Manchmal fand bei meinen Versuchen selbst trotz starkem Reiben keine Explosion statt, mitunter eine sehr heftige bei ganz leiser Berührung.)

Die vom Knallsilber abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit schwarze Krystalle ab, welche noch heftiger explodiren als das erst erhaltene Product und zwar manchmal schon beim Rütteln der Flüssigkeit, unter welcher sie sich befinden. Man macht jenes Filtrat daher unschädlich, indem man es in mässig verdünnte Salzsäure giesst.

e. Silberoxyd und Chloralkalien.

Wird Silberoxyd, nach tüchtigem Auswaschen durch Decantation, mit Kochsalzlösung erwärmt, so geht es in weisses Chlorsilber über und die

nun Natriumhydroxyd enthaltende Flüssigkeit reagirt stark alkalisch. (Silberoxyd ertheilt für sich allein dem Wasser nur eine schwache Alkalinität.)

§. 6.

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2.

Bildungsweisen.

Silberpulver wird durch Ueberleiten von Ozon allmälig fast ganz in schwarzes Superoxyd überführt. Siehe auch S. 60, d.

Bei der Elektrolyse concentrirter und neutraler Silbernitratlösung scheidet sich Silbersuperoxyd ab. Siehe S. 560, β.

§. 7.

Silberchlorid, AgCl.

1. Bildungsweisen.

Silberpulver oder schwammartig ausgeschiedenes Silber, wie solches bei der Zersetzung von Silbersalzen durch Zink etc. erhalten wird, löst sich in kochender concentrirter Salzsäure allmälig auf. Die Lösung trübt sich stark auf Zusatz von viel Wasser.

Wird die Lösung eines Silbersalzes, z. B. des Silbernitrats nach gehöriger Verdünnung mit Salzsäure oder löslichem Metallchlorid vermischt, so scheidet sich sofort Silberchlorid als käsiger weisser Niederschlag aus, der beim Schütteln und Erwärmen sich zusammenballt.

Silberoxyd verwandelt sich beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure sofort in weisses Chlorsilber.

Brom- und Jodsilber entlassen beim Glühen in einer von Chlorgas durchströmten Kugelröhre ihre Haloide in Form brauner Dämpfe und es hinterbleibt geschmolzenes Chlorsilber.

Zur Ausführung dieses Versuches ist ein recht langsamer Chlorstrom erforderlich.

2. Eigenschaften des Chlorsilbers.

a. Chlorsilber und Säuren.

Es ist unlöslich in Salpetersäure. Das frisch gefällte Chlorsilber ist ziemlich leicht löslich in heisser, concentrirter Salzsäure; aus der klar abgegossenen Lösung schlägt ein grosser Ueberschuss kalten Wassers alles gelöste Chlorsilber nieder.

Auch mässig verdünnte Salzsäure löst beim Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber von letzterem so viel auf, dass auf Zusatz von sehr viel

kaltem Wasser zu der vom Niederschlag klar abgegossenen Säure eine milchige Trübung entsteht.

b. Eine concentrirte kochende Chlornatriumlösung löst gleichfalls Chlorsilber und scheidet es auf Zusatz von viel kaltem Wasser wiederum ab.

c. Ueber Absorption von Ammoniakgas durch Chlorsilber siehe S. 157, 3.

Ammoniak löst frisch gefälltes Chlorsilber mit Leichtigkeit. Aus der Lösung wird das Chlorsilber wiederum niedergeschlagen, wenn die Flüssigkeit bis zur sauren Reaction mit verdünnter Salpetersäure vermischt wird.

d. Unterschwefligsaures Natrium vermag ebenfalls frisch gefälltes (vom Licht nicht verändertes) Chlorsilber aufzulösen. Wird die Lösung erhitzt, so schwärzt sie sich.

e. Reduction des Chlorsilbers.

α. Durch Eisen oder Zink auf nassem Wege. Wird gefälltes Chlorsilber, welches mit verdünnter Salzsäure zu einem Brei angerührt ist, mit einem Zink- oder Eisenstreifen in Berührung gebracht, so findet rings um den eingetauchten Metallstreifen Reduction statt, welche sich allmälig durch die ganze Masse des Chlorsilbers fortsetzt. Letzteres verwandelt sich in fein zertheiltes graugelbes Silber, das beim Reiben im Mörser Metallglanz annimmt. Auch geschmolzenes Chlorsilber kann so reducirt werden, doch geht die Reaction langsamer von Statten.

β. Versilberung mittelst Chlorsilber. Blankes Kupfer- oder Messingblech lässt sich mit einem festhaftenden glänzenden Silberüberzug versehen, wenn man ein angefeuchtetes Gemisch aus 1 Thl. gefälltem Chlorsilber, 1 Thl. Kochsalz, 1 Thl. Kreidepulver und 3 Thln. Kaliumcarbonat mit Hülfe eines Leder- oder Tuchstreifens, eines Korkstopfens oder Papierbausches auf das Metallblech aufreibt. (Handelt es sich nur darum, das Eintreten der Versilberung zu zeigen ohne Rücksicht auf Gleichmässigkeit des Ueberzuges, so brauchen die angegebenen Mengenverhältnisse nicht sorgfältig eingehalten zu werden.) Die Versilberung, welche anfangs als mattgrauer Ueberzug erscheint, wird durch weiteres Reiben besonders bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure stärker glänzend.

γ. Die Reduction des Chlorsilbers durch Schmelzen mit Soda oder Kalium-Natriumcarbonatmischung ist nicht gut einem grösseren Publikum zu zeigen. Allenfalls könnte man die Reduction auf Kohle vor dem Löthrohr ausführen und das im Mörser metallglänzend geriebene Silberkorn im Auditorium circuliren lassen.

f. Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers.

Die Anwendbarkeit der Haloidverbindungen des Silbers in der Photographie möge durch folgende Fundamentalversuche demonstrirt werden.

Ein Octavblatt feinen weissen Schreib- oder Briefpapiers wird mit der einen Fläche auf eine Lösung von Kochsalz (1 : 9, es genügt, eine gesättigte Lösung mit gleichem Volumen an Wasser zu verdünnen), welche sich auf einem flachen Teller befindet, gelegt und dabei die Vorsicht gebraucht, das Auflegen des Papiers von der Mitte oder dem einen Ende aus gleichmässig ohne Unterbrechung auszuführen, so dass sich keine Luftblasen zwischen Papier und der Flüssigkeitsoberfläche eingeschlossen befinden. Nach einigen Augenblicken wird das Papierblatt langsam abgezogen und so lange über dem Teller festgehalten, bis die überschüssige anhängende Salzlösung abgetropft ist; durch gleichmässiges Abstreichen mit einem Glasstab kann das Abtropfen beschleunigt werden. Nun lässt man das Papierblatt einige Momente trocknen, am besten durch Auflegen mit der Rückseite auf Fliesspapier, so dass es nur noch recht feucht, aber nicht nass erscheint und legt es dann in ganz analoger Weise mit derselben Fläche, welche mit Kochsalzlösung getränkt ist, auf eine Silbernitratlösung (1 : 10), hebt es aber nach einigen Augenblicken wieder gleichmässig von der Oberfläche abziehend in die Höhe und lässt abtropfen. Der Chlorsilberüberzug haftet fest im Papier, wenn die überflüssige Kochsalzlösung durch Ablaufenlassen genügend entfernt worden war.

Das sensibilisirte Papier ist selbstverständlich vor hellem Tageslicht zu bewahren, am besten legt man es auf eine Glasplatte in eine Schublade des Experimentirtisches oder deckt einen umgestürzten Pappkasten darüber, bis die Papierfläche so weit getrocknet ist, dass sie nicht mehr nass erscheint. Vor der Belichtung deckt man einen durch Einreiben mit Oel transparent gemachten Kupfer- oder Stahlstich darüber oder besser ein Blatt dicken oder schwarz gefärbten Papiers, in welchem zuvor beliebige Ausschnitte hergestellt worden sind. Auch ein Drahtnetz oder sonstiges Geflecht kann als Schablone dienen. Ueber dieselbe, ebenso wie unter das sensitive Papierblatt wird eine Glasplatte gelegt, und nun das Ganze dem directen Sonnenlicht oder hellen Tageslicht ausgesetzt. Im ersteren Fall genügt schon eine Expositionsdauer von einer halben Minute, bei zerstreutem Tageslicht ist je nach dessen Intensität weit längere Zeit nöthig. Das Dunkelwerden der von der Schablone nicht bedeckten Papierstellen lässt leicht erkennen, wann die Exposition unterbrochen werden kann. Nach dem Abnehmen der Schablone, welches nicht an grell beleuchteter Stelle des Zimmers geschehen darf, legt man das exponirte Blatt mit seiner sensibilisirten Seite auf eine Lösung von Natriumhyposulfit (etwa 1 : 8), welche sich auf einem Teller befindet und spült dann durch Eintauchen in Wasser ab. Die durch die Schablone von dem Licht geschützt gewesenen Stellen sind hell auf dunklem Grunde und gegen die Einwirkung weiterer Belichtung fixirt.

Um die verschiedene chemische Wirksamkeit der Lichtgattungen zu zeigen, ist analog wie vorstehend zu verfahren, die Schablone aber durch verschieden gefärbte Gläser zu ersetzen.

Der Zeitersparniss halber wird man das sensibilisirte Papier für diesen Zweck nicht nochmals in der Vorlesung, sondern schon vor derselben herstellen, auch könnten beide Versuche vereinigt werden, indem man das präparirte Papier nur zum Theil mit einer Schablone, zum anderen Theil aber mit farbigen Gläsern bedeckt; auch das Unbedecktlassen einer Stelle des Papiers ist zur Vergleichung der Intensität von Vortheil. Blaues Kobaltglas, grünes, gelbes und rothes Glas, event. nur blaues und rothes Glas sind zweckmässig neben einander zu benutzen, und der Versuch zeigt aufs Deutlichste, dass unter dem blauen Glas, trotz dessen dunkler Farbe, das Papier fast ebenso stark vom Licht afficirt wird, wie bei directer Bestrahlung, während das Papier unter dem rothen und gelben Glas beinahe weiss bleibt.

Das Präpariren des sensitiven Papiers lässt sich auch dadurch wesentlich beschleunigen, dass man das im Handel beziehbare Albuminpapier verwendet, welches bereits mit Haloidmetallen imprägnirt ist und nur noch Auflegen auf die Silbernitratlösung erfordert, um lichtempfindlich zu sein.

Weitergehende Versuche, welche die chemischen Grundzüge des photographischen Verfahrens, z. B. die Hervorrufung, Verstärkung etc. betreffen, sind mit präparirten Collodium-Glasplatten, wie beim Photographiren üblich, auszuführen. Siehe hierüber die Lehrbücher über Photographie.

§. 8.

Bromsilber, AgBr.

1. Bildung.

Silbernitratlösung giebt auf Zusatz von Bromwasserstoff oder einem löslichen Bromid einen flockigen, dem Chlorsilber ähnlichen, aber etwas gelblichen Niederschlag von Bromsilber.

2. Eigenschaften.

Das Bromsilber ist in Salpetersäure unlöslich und schwerer löslich in Ammoniakflüssigkeit als Chlorsilber. Cyankaliumlösung nimmt es leicht auf, desgleichen unterschwefligsaures Natrium.

Die Lösung vom Bromsilber in Natriumhyposulfit scheidet beim Kochen schwarzes Schwefelsilber aus.

Im Licht verändert sich Bromsilber langsamer wie Chlorsilber.

In heisser Bromwasserstoffsäure löst sich Bromsilber etwas auf, so dass die klar abgegossene Flüssigkeit auf Zusatz von viel kaltem Wasser eine von abgeschiedenem Bromsilber herrührende starke Trübung erleidet.

§. 9.

Jodsilber, AgJ.

1. Bildung.

Gefälltes Chlorsilber wird durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in gelbliches Jodsilber überführt, was ausser an der Farbenänderung auch leicht daran erkannt werden kann, dass der anfangs in Ammoniak leicht lösliche Niederschlag nach der Digestion mit Jodwasserstoffsäure (und kurzem Auswaschen durch Decantation) sich in Ammoniakflüssigkeit nicht mehr auflöst.

Silbernitratlösung liefert auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure oder eines in Wasser gelösten Metalljodids einen käsigen, hellgelben Niederschlag von Jodsilber.

2. Eigenschaften.

Jodsilber ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in Ammoniakflüssigkeit, löslich in unterschwefligsaurem Natrium und sehr leicht löslich in Cyankalium.

Die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers für sich ist weit geringer wie die des Chlorsilbers, was in analoger Weise wie bei dem Belichtungsversuch des Chlorsilbers dargethan werden kann.

Beim Erhitzen nimmt das Jodsilber eine dunkelgelbe Farbe an. Am besten bestreicht man ein Stück von weissem Carton mit Silbernitratlösung, lässt (z. B. über der Flamme) etwas eintrocknen, bis der Carton eben noch feucht ist und legt ihn dann einige Augenblicke auf Jodkaliumlösung. Nach dem Abspülen mit Wasser wird der Cartonstreifen völlig getrocknet und die ganz schwach gelblich gefärbte Fläche nimmt nun sofort eine tiefcitrongelbe Farbe an, wenn der Carton einmal durch die Gasflamme gezogen wird. (Beim Erhitzen über der Flamme findet leicht ein Anbrennen des Papiers statt.) Nach einigen Augenblicken, rascher beim Daraufblasen, nimmt die Cartonfläche wieder ihre ursprüngliche, fast weisse Farbe an.

§. 10.

Schwefelsilber, Ag_2S.

1. Bildung.

Wird die Lösung eines Silbersalzes mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium versetzt, so scheidet sich schwarzes Schwefelsilber ab, welches sich beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenballt.

Metallisches Silber schwärzt sich, wenn es in Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammoniumlösung getaucht und dann dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt wird.

2. Eigenschaften.

Im Gegensatz zu den Sulfiden der übrigen Schwermetalle ist das Schwefelsilber sehr leicht schmelzbar und schmilzt beim Erhitzen im Reagenzrohr leicht zusammen. Die Menge des Sulfids darf nicht zu klein sein und es muss rasch erhitzt werden, sonst verbrennt der Schwefel und es hinterbleibt metallisches Silber in moosartiger Vertheilung.

Von Salpetersäure wird Schwefelsilber beim Erwärmen gelöst, wobei der Schwefel theils als solcher sich abscheidet, theils im schwefelsauren Silber enthalten ist, welches sich in geringer Menge bildet.

Beim Erhitzen in einer von Wasserstoff durchströmten Kugelröhre wird das Schwefelsilber zu Metall reducirt, der gebildete Schwefelwasserstoff kann durch einen mit Bleilösung getränkten Fliesspapierstreifen erkannt werden. (Siehe Seite 282, b.)

Auch Sauerstoffgas reducirt das Schwefelsilber zu Metall. Siehe S. 302, oben.

§. 11.

Salpetersaures Silber, $AgNO_3$.

1. Darstellung.

Silber löst sich leicht in erwärmter Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung. Auch bei kupferfreiem Silber ist die Lösung im Anfang grün gefärbt in Folge anwesender salpetriger Säure, welche durch Erhitzen jedoch ausgetrieben wird.

Das zur Gewinnung reinen Silbernitrats nöthige Silber erhält man durch Fällen einer kupfer- etc. haltigen Silberlösung mittelst eingetauchten Kupferblechs oder durch Reduction gut ausgewaschenen Chlorsilbers durch starkes Glühen mit Soda im hessischen Tiegel oder auf Holzkohle vor dem Gasgebläse, dessen Wirkung durch Auflegen eines dachförmig ausgehöhlten Holzkohlenstückes über das zu schmelzende Gemenge sehr verstärkt wird.

Auch durch Schmelzen des kupferhaltigen Silbernitrats bis zur Zerstörung des salpetersauren Kupfers und darauf folgendes Auslaugen der erkalteten Masse mit destillirtem Wasser kann reines Silbernitrat gewonnen werden. Diese Operationen eignen sich aber nicht zur Ausführung in Vorlesungen.

2. Eigenschaften.

Salpetersaures Silber lässt sich im Reagenzrohr leicht schmelzen. (Vorsicht wegen der herabrinnenden Wassertropfen, welche das heisse

Glas zum Zerspringen bringen können!) Die geschmolzene Masse entwickelt bei höherer Temperatur langsam Sauerstoff und geht allmälig in salpetrigsaures Silber über.

Auf Holzkohle vor dem Löthrohr erhitzt, zersetzt sich ein Krystall des Nitrats unter Aufschäumen und es hinterbleibt glänzendes metallisches Silber.

Die Lösung des Silbernitrats wird nur bei Anwesenheit organischer Stoffe durch das Licht reducirt. Papierstreifen, die in Silberlösung getaucht wurden, schwärzen sich im Sonnen- oder Tageslicht sehr bald.

Titrirung mit Silberlösung.

Die volumetrische Bestimmung des Silbergehaltes einer Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalt bis ein weiterer Tropfen dieser Lösung in der durch Schütteln und Absetzen geklärten, erwärmten Flüssigkeit keinen Niederschlag von Chlorsilber mehr erzeugt, ist für die Ausführung während der Vorlesung zu zeitraubend.

Die Mohr'sche Methode lässt sich dagegen rasch ausführen, eventuell wird man sich damit begnügen, zu zeigen, dass eine Kochsalzlösung (0,1 bis 0,2 gr NaCl in 20 bis 30 cbcm Wasser), welcher man einige Tropfen einer Lösung von normalem gelbem Kaliumchromat zugefügt hat, durch neutrale Silberlösung so zersetzt wird, dass zuerst nur Chlorsilber ausfällt, und dass das bleibende Auftreten von rothem Silberchromat das Ende der Reaction bezeichnet.

Volhard's Methode ist ebenfalls leicht in der Vorlesung auszuführen, wenn die nöthigen titrirten Lösungen vorhanden sind, eventuell wird man die Theorie der Methode durch Zusatz von Rhodanammoniumlösung aus einer Bürette zu der mit etwas Eisenammoniakalaunlösung versetzten silberhaltigen Flüssigkeit erläutern. Zunächst wird alles Silber als weisses Rhodansilber gefällt und dann tritt die rothe Eisenrhodanidfarbe auf, welche das Ende der Reaction anzeigt.

§. 12.

Schwefelsaures Silber, Ag_2SO_4,

bildet sich als krystallinischer Niederschlag, wenn eine nicht zu verdünnte Silbernitratlösung mit Kaliumsulfatlösung oder concentrirter Schwefelsäure versetzt wird. Silbersulfat ist auch in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

§. 13.

Phosphorsaures Silber, Ag_3PO_4,

entsteht bei Zusatz von gelöstem Natriumphosphat Na_2HPO_4 zu Silbernitratlösung. Der gelbe Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit leicht löslich.

In trockenem Zustande nimmt das Phosphat bei ziemlich starkem Erhitzen im Reagenzrohr eine rothbraune Farbe an, die aber beim Erkalten der Substanz wieder durch Gelb ersetzt wird.

Pyro- und metaphosphorsaures Silber besitzen eine weisse Farbe.

§. 14.

Kohlensaures Silber, Ag_2CO_3,

bildet ein durch Fällen von Silbernitratlösung mit Natriumcarbonat zu erhaltendes, gelblich weisses Pulver. In trockenem Zustande in einem Reagenzrohr erhitzt, entlässt es Kohlensäure und geht in schwarzbraunes Silberoxyd über.

§. 15.

Reactionen der löslichen Silbersalze.

Verdünnte Salzsäure oder lösliche Chloride fällen weisses, in verdünnter Salpetersäure unlösliches Chlorsilber, welches sich beim Schütteln oder Erwärmen der Flüssigkeit käsestoffartig zusammenballt, in Ammoniak ziemlich leicht löslich, in siedendem Wasser aber unlöslich ist, und am Sonnen- oder Tageslicht zu violettschwarzem Chlorür reducirt wird. Bei grosser Verdünnung wird eine Silberlösung durch einen Tropfen Salzsäure nur opalisirend getrübt.

Brom- und Jodwasserstoffsäure resp. lösliche Bromide und Jodide fällen Brom- resp. Jodsilber als käsige Niederschläge. Bromsilber ist gelblich weiss, Jodsilber hellgelb gefärbt. Ersteres löst sich schwierig in Ammoniak, letzteres fast gar nicht; in verdünnten Säuren sind beide Niederschläge unlöslich.

Orthophosphorsaure Salze fällen gelbes Trisilberphosphat, das in Salpetersäure löslich ist.

Kali- oder Natronlauge scheiden braunes Silberoxyd ab, das im Ueberschuss der Lauge fast unlöslich ist, aber leicht von Ammoniak gelöst wird.

Ammoniak erzeugt nur bei vorsichtigem Zusatz zu nicht sehr verdünnter, neutraler Silbernitratlösung einen Niederschlag von Silberoxyd, der sich in mehr Ammoniak sofort wiederum auflöst.

Schwefelwasserstoff fällt Silbersalze aus saurer Lösung als schwarzes Schwefelsilber, welches in Ammoniumsulfid unlöslich ist. Letzteres erzeugt in Silberlösungen denselben schwarzen Sulfidniederschlag; beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure wird er unter Schwefelabscheidung gelöst.

Eisen.

§. 1.

Abscheidung des Metalls aus seinen Verbindungen.

1. Durch Reduction von Eisenoxyd mittelst Wasserstoff.

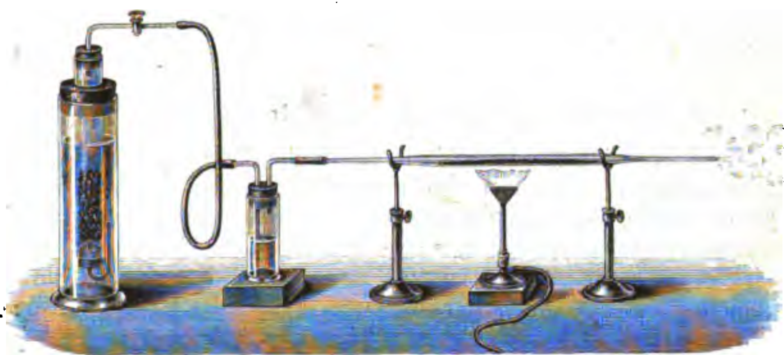
Die Erlangung eines selbstentzündlichen Eisenpulvers (nach Moissan[1]) besteht der gewöhnliche Eisenpyrophor wesentlich aus Eisenoxydul, das indess bei längerer Einwirkung des Wasserstoffs auch zu Metall reducirt wird) erfordert etwas sorgfältige Präparation. Am einfachsten und sichersten ist es unbedingt, die Reduction durch Erhitzen von Eisenoxyd in einer dünnwandigen Verbrennungsröhre (nur bis zu ganz schwachem Glühen) über der blauen Schnittbrennerflamme während der Vorlesung selbst auszuführen, resp. ausführen zu lassen und das noch heisse Product aus der vom Wasserstoff durchströmten Röhre über einem Porcellanteller durch die Luft herabfallen zu lassen, wobei lebhaftes Erglühen eintritt; auf dem Teller findet sich dann rothbraunes Eisenoxyd.

Soll jedoch ein völlig erkaltetes Eisen von pyrophorischer Eigenschaft hergestellt werden, so ist folgendermaassen (vor der Vorlesung) zu verfahren. Eine etwa 1 cm weite Röhre aus leicht schmelzbarem Glas wird einerseits zu einer fingerlangen Röhre sehr engen Kalibers ausgezogen und dann mit einigen Messerspitzen voll gefälltem und getrocknetem Eisenhydroxyd gefüllt; durch Verschliessen des engen Röhrenendes mit dem Finger ist das Herausfallen des Oxyds zu verhindern. Nun bringt man die Röhre in horizontale Lage und zieht sie in einer Entfernung von 8 bis 10 cm

[1]) Compt. rend. de l'Académie des sciences, Vol. 84, p. 1296.

von der Verjüngungsstelle zu einer langen, feinen, offenen Spitze aus. Die so vorgerichtete Röhre (man präparire sogleich mehrere Röhren in dieser Weise) wird auf zwei Gabelstative gelegt (Fig. 279) (oder in

Fig. 279.



Ermangelung solcher auf einen Glühring), worauf das eine verjüngte Röhrenende durch einen engen Kautschukschlauch mit der Schwefelsäure-Trockenflasche in Verbindung gesetzt wird, welche vom Wasserstoffgas zunächst zu passiren ist, ehe es in die Röhre gelangt. Das Wasserstoffgas wird von einem constanten Apparat geliefert, welcher die Stromstärke durch einen Hahn gut zu reguliren gestattet.

Ist die Luft ausgetrieben, so beginnt man das Erhitzen des in der Röhre ausgebreiteten Oxyds an dem stromauf gelegenen Ende und während das theils noch vorhandene, theils neu gebildete Wasser in Dampfform vom langsamen Wasserstoffstrom entfernt wird, nimmt das Oxyd eine schwarze Farbe an. Ist der ganze Röhreninhalt schwarz geworden, so erhitze man nochmals kurze Zeit, so dass das Product an seiner unteren Seite dunkelglühend erscheint, wenn man durch einen Schirm das helle Tageslicht etwas abhält.

Die pyrophorische Eigenschaft des Products hängt wesentlich von der richtigen Reductionstemperatur ab. Bei zu schwacher Hitze ist die Reduction unvollkommen, bei stärkerem Glühen wird das Eisen dicht und verliert seine Entzündlichkeit.

Sollte sich im stromabwärts gelegenen Röhrentheil noch condensirtes Wasser befinden, so ist es durch vorsichtiges Erhitzen zu verjagen, worauf man die äussere Röhrenspitze abschmilzt, während im selben Augenblicke ein Gehülfe den Hahn des Wasserstoffapparates schliesst. Nun wird auch das enge, der Waschflasche zugekehrte Röhrenstück abgeschmolzen.

Solcher Röhren, welche den Eisenpyrophor in einer Wasserstoffatmosphäre eingeschmolzen enthalten, sind noch einige zur Reserve herzustellen.

Zum Gebrauch feilt man die Röhre nächst dem einen Ende an einer nicht zu engen Stelle an, bricht ab und lässt den Pyrophor auf einen untergehaltenen Porcellanteller fallen oder schleudert ihn hoch in die Luft.

Die zur Reserve präparirten und zugeschmolzenen Röhren können beliebig lange (für spätere Semester) aufbewahrt werden und ihr Inhalt zeigt dann noch dieselbe pyrophorische Eigenschaft wie nach frischer Bereitung.

2. Durch Reduction von Eisenchlorür mittelst Wasserstoff.

Wird Eisenchlorür oder -chlorid (am besten ist wasserfreies Chlorid zu verwenden) in einer von trocknem Wasserstoffgas langsam durchströmten Kugel- oder Verbrennungsröhre zum schwachen Glühen erhitzt, so entweichen Salzsäuredämpfe, welche durch ihre Reaction gegen blaues Lakmuspapier sowie gegen Ammoniak zu charakterisiren sind. Schliesslich hinterbleibt eine grauschwarze Masse, welche die Glaswand innen mit einem metallglänzenden Spiegel überzieht.

3. Durch Erhitzen von oxalsaurem Eisenoxydul.

In einem trocknen Reagenzrohr erhitzt man einige Messerspitzen voll des Salzes unter stetem Drehen des Gefässes, so dass alle Theile der Substanz gleichmässig erhitzt werden und hält im Anfang wenigstens das Reagenzrohr horizontal, damit die etwa anwesende Feuchtigkeit durch Herabrinnen der Tropfen nicht das Glas zersprengt. Das oxalsaure Eisen nimmt alsbald eine schwarze Farbe an, doch erhitze man noch weiter, bis die Masse dunkel geglüht hat. Giesst man sie nun auf einen Teller, so erglüht das Metallpulver lebhaft und geht in dunkelbraunes Eisenoxyd über, welches beim Erkalten seine gewöhnliche braunrothe Farbe erhält.

4. Durch Elektrolyse von Eisensalzen.

Eine ziemlich concentrirte Lösung von 2 Thln. Eisenvitriol und 1 Thl. Salmiak wird in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit durch Abscheidung basischen Eisensalzes trübt. Hierauf legt man ein ganz blankes, fettfreies Kupferblech in die kochende Eisenlösung und berührt es unter der Flüssigkeit kurze Zeit (etwa eine Minute lang) mit einem Zinkstabe. An der berührten Stelle und deren näherer Umgebung zeigt sich alsdann das Kupferblech mit einem grau metallglänzenden Eisenüberzug bekleidet.

Schöner, weil gleichmässiger auf beliebig grosser Fläche erfolgend, lässt sich ein Eisenüberzug erhalten, wenn ein besonderes galvanisches Element zu Hülfe genommen wird.

Den Zinkpol eines mittelgrossen (z. B. Bunsen'schen) Elementes verbindet man mit der völlig blanken Kupferplatte, den Kohlenpol mit einer

Platinplatte und taucht beide Platten in eine kalte concentrirte Lösung von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat (Mohr'sches Salz).

Die Kupferplatte überzieht sich, soweit sie eingetaucht war, in wenigen Augenblicken mit einer festhaftenden Schicht metallglänzenden Eisens.

§. 2.

Verhalten des Eisens zu Sauerstoff.

1. Ueber pyrophorisches Eisen siehe oben.

2. Verbrennung von Eisen im Sauerstoffgas resp. im Sauerstoffgebläse siehe S. 48, 5 und S. 49, b, 1 resp. S. 97.

3. Verbrennung von Eisenfeile.

Wird Eisenfeile (am besten mit Hülfe eines Kartenblattes) in eine blaubrennende Gasflamme gestreut, so verbrennt jedes Eisentheilchen mit hellem Glanz. Sehr feines Eisenpulver *(ferrum limatum)* ist aus einer Glasröhre in die Flamme zu blasen. (Anwendung der Eisenfeilspähne bei den Funkensätzen der Feuerwerkerei.)

4. Eisenpulver und Kaliumchlorat.

Um die Verbrennbarkeit des Eisens bei Gegenwart Sauerstoff liefernder Stoffe zu beweisen, empfehle ich ein Gemisch aus 2 Thln. Eisenpulver *(ferrum limatum)* und 1 Thl. getrocknetem und gepulvertem Kaliumchlorat auf einem Schieferstein durch eine Bunsen'sche Flamme oder einem Fidibus zu entzünden. Der Rückstand besteht theils aus schwarzem Oxyduloxyd, theils aus braunem Eisenoxyd.

5. Eisen-Schiesspulver.

Auf einem Schieferstein oder Porcellanteller wird ein inniges Gemenge von 2 Thln. Eisenpulver *(ferrum limatum)* mit 3 Thln. Kaliumnitrat und 1 Thl. Schwefelblumen durch einen Fidibus entzündet. Das Gemisch brennt mit weisser Flamme rasch ab.

6. Zersetzung des Wasserdampfs durch glühendes Eisen siehe S. 63, 2.

§. 3.

Eisenoxydul und -hydroxydul, FeO und $Fe(OH)_2$.

1. Bildung von Eisenoxydul.

Beim Eintragen von oxalsaurem Eisenoxydul in kochende Natronlauge entsteht grauschwarzes Eisenoxydul.

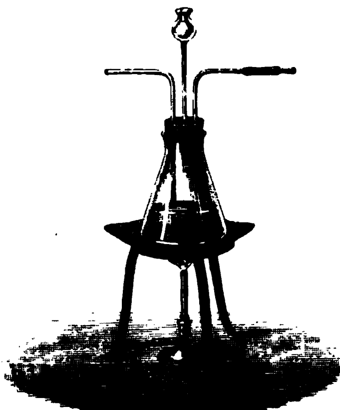
2. Bildung von Eisenhydroxydul durch Fällen einer Eisenoxydulsalzlösung mit Ammoniak.

Die Darstellung eines weissen Eisenhydroxydulniederschlages ist nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln möglich, welche das Hinzutreten von Sauerstoff verhindern. Ich empfehle folgendermaassen zu verfahren.

In einem mit dreifach durchbohrtem Stopfen versehenen Kolben wird eine nicht zu concentrirte Lösung von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat mit einigen eisernen Nägeln oder Clavierdrahtstücken und ein wenig verdünnter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt und gleichzeitig ein ziemlich lebhafter Wasserstoffstrom in das Gefäss eingeleitet. Die Anordnung des Apparates zeigt Fig. 280. Das Wasserstoffgas tritt durch die bis in die Flüssigkeit tauchende Glasröhre in den Kolben ein und findet durch die Trichterröhre seinen Ausweg.

Die dritte, zur Seite gebogene Glasröhre ist durch einen Hahn verschlossen oder mit einem durch ein Glasstäbchen verschlossenen Kautschukschlauch versehen. Man lässt nun (am besten vor Beginn der Vorlesung) etwa eine Viertelstunde lang den Kolbeninhalt unter fortwährendem Einleiten von Wasserstoffgas lebhaft kochen, entfernt dann die Lampe und lässt die Eisenlösung etwas erkalten, ohne den immer in lebhaftem Gang befindlichen Wasserstoffstrom zu unterbrechen. Soll die Fällung des Hydroxyduls ausgeführt werden, so ist etwas concentrirte Ammoniakflüssigkeit in den Trichter zu giessen, dann wird, um das Herabfliessen derselben zu erleichtern, der Hahn des Wasserstoffentwicklungsapparates geschlossen, dagegen die Oeffnung der seitlichen Knieröhre freigemacht. Der so erhaltene Niederschlag ist ganz weiss, höchstens mit einem schwachen Stich ins Grünliche.

Fig. 280.



Entfernt man nun den Stopfen und schüttelt den Kolbeninhalt mit der eingedrungenen Luft, so nimmt der suspendirte Niederschlag augenblicklich eine grüne Farbe an, herrührend vom entstandenen Hydrat des Eisenoxyduloxyds und geht nach wenigen Minuten in der oberen Flüssigkeitsschicht in gelbbraunes Eisenhydroxyd über. Rascher findet die Oxydation statt, wenn man den grünen Kolbeninhalt auf einen Teller ausgiesst oder in einem grossen Glaskolben umschwenkt.

Fällt man eine Eisenoxydulsalzlösung ohne obige besondere Vorsichtsmaassregeln durch Ammoniak oder Natronlauge, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, der an der Luft bald braun wird.

Das Eisenhydroxydul löst sich leicht in Säuren.

§. 4.

Eisenchlorür, $FeCl_2$.

Eine wässerige Lösung von Eisenchlorür entsteht beim Auflösen von Eisen, Eisenhydroxydul, kohlensaurem Eisenoxydul oder Schwefeleisen in Salzsäure.

In wasserfreiem Zustand bildet sich Eisenchlorür beim Erhitzen von Eisen in trocknem Chlorwasserstoffgas.

§. 5.

Eisenbromür, $FeBr_2$.

Bildungsweisen.

Eisendraht wird von Bromwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst; Erwärmen unterstützt die Reaction.

Bromwasser wird von überschüssiger Eisenfeile sofort entfärbt und das Eisen findet sich als Bromür in der Lösung, was durch Zusatz von Natronlauge bewiesen wird, wobei ein für Oxydulsalze charakteristischer, grüner Niederschlag entsteht.

§. 6.

Eisenjodür, FeJ_2.

Bildungsweise.

Eine mit Wasser verdünnte alkoholische Jodlösung wird beim Erwärmen mit überschüssiger Eisenfeile sofort entfärbt.

Aus der vom überschüssigen Eisen abgegossenen farblosen Lösung fällt Natronlauge grünliches Eisenhydroxydul.

Fügt man zu festem Jod etwas überschüssiges Eisenpulver und ein wenig Wasser, so beginnt von selbst oder bei gelindem Erwärmen eine lebhaftes Aufschäumen bewirkende Reaction.

§. 7.

Eisensulfür, FeS.

1. Bildungsweisen.

a. Durch Erhitzen von Eisen und Schwefel. Das Erglühen eines Gemisches aus Eisenpulver und Schwefelblumen wurde früher (S. 37) besprochen. Werden 3 Thle. Eisen auf 2 Thle. Schwefelblumen verwendet, so setzt sich das durch Erhitzen der oberen Schicht veranlasste Erglühen von selbst langsam nach unten hin fort und nach beendigter Reaction bleibt das gebildete Schwefeleisen beim vorsichtigen Zerschlagen des Reagenzrohrs als poröser, ziemlich cohärenter Cylinder zurück.

b. Wasserhaltiges Eisensulfür wird erhalten, wenn 28 Thle. Eisenfeile mit 16 Thln. Schwefelblumen und soviel Wasser zusammengerührt werden, dass ein dicker Teig entsteht, welcher beim längeren Stehen in gelinder Wärme sich in ein homogenes schwarzes Pulver verwandelt.

Die Darstellung dieses mit Säuren stürmisch Schwefelwasserstoff entwickelnden Productes dürfte im Verlauf einer Vorlesung nicht gut zu Ende geführt werden können. Das Product wäre also im Voraus herzustellen.

Wasserhaltiges Eisensulfür entsteht ferner durch Fällung einer Eisenoxydulsalzlösung mit Natrium- oder Ammoniumsulfid. Bei Anwendung von Eisenoxydsalz wird ebenfalls Eisensulfür (gemengt mit Schwefel) niedergeschlagen.

2. Eigenschaften.

Eisensulfür ist unlöslich im Ammoniumsulfid, aber leicht löslich in verdünnten Säuren, wobei Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird.

Das durch Fällung erhaltene (wasserhaltige) Sulfür oxydirt sich sehr rasch an der Luft. Wird ein Eisensulfürniederschlag, der bei Gegenwart überschüssigen Eisensalzes gefällt wurde, sammt der Flüssigkeit in ein grosses Becherglas gegossen und darin herumgeschwenkt, so nehmen schon nach 10 bis 15 Minuten die an der Glaswand hängenden Theile des Niederschlags die braune Farbe des Eisenhydroxyds an.

§. 8.

Salpetersaures Eisenoxydul, $Fe(NO_3)_2$.

1. Bildung.

a. Wird blanker Eisendraht (z. B. Klavierdraht) mit so verdünnter kalter Salpetersäure übergossen, dass nur eine langsame, nicht stürmische Gasentwickelung eintritt, so entsteht Oxydulsalz. Die Säure darf kein höheres specifisches Gewicht wie 1,10 besitzen; am einfachsten übergiesst man ein Bündel zusammengewickelten Eisendrahts in einem Kölbchen mit Wasser und fügt vorsichtig einige Tropfen concentrirte oder wenig verdünnte Salpetersäure zu, bis die Gasentwickelung eben eintritt. Das gebildete Stickoxyd wird von der Eisenoxydullösung absorbirt, weshalb das Eisen mit einer braunen Flüssigkeitsschicht überdeckt ist, welche beim Umschütteln verschwindet. (Auch Ammoniumnitrat wird gebildet.) Der Nachweis des nach einigen Augenblicken in genügender Menge entstandenen Oxydulsalzes kann in der unten angegebenen Weise mit Ferrocyankalium oder auch mittelst Natronlauge geführt werden.

b. Mit grosser Leichtigkeit erhält man eine Lösung von salpetersaurem Eisenoxydul durch Auflösen von (aus Eisenvitriol oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat und Ammoniumsulfid hergestelltem und durch Decantation ausgewaschenem) Eisensulfür in verdünnter kalter Salpetersäure. Die Lösung enthält Schwefelwasserstoffgas gelöst und etwas Schwefel suspendirt, könnte aber von letzterem durch Filtration genügend getrennt werden.

2. Zersetzung der Lösung beim Erhitzen.

Die Lösung des salpetersauren Eisenoxyduls theilt man in zwei Theile und erhitzt den einen davon bis zum Kochen, wobei die farblose Flüssigkeit unter Entwickelung rothbrauner Dämpfe tiefgelb wird und nun Eisenoxydsalz enthält. Fügt man eine Lösung von Ferrocyankalium zu beiden Flüssigkeitstheilen, so liefert die nicht erhitzte Lösung einen hellblauen, für Eisenoxydulsalze charakteristischen Niederschlag, während die erhitzt gewesene Flüssigkeit durch entstehendes Berlinerblau tief dunkelblau gefällt wird. Natronlauge kann nicht als Reagenz auf Oxydulsalz verwendet werden, wenn Eisensulfür zu dessen Darstellung gedient hatte, da der in der Flüssigkeit gelöst bleibende Schwefelwasserstoff die Bildung von schwarzem Schwefeleisen veranlassen würde.

§. 9.

Schwefelsaures Eisenoxydul, $FeSO_4$.

1. Bildungsweisen.

a. Durch Auflösen von Eisen, Schwefeleisen oder Eisenoxydulsalzen in verdünnter Schwefelsäure.

b. Durch Auflösen von Eisen in Kupfersulfatlösung, wobei Kupfer (Cementkupfer der Grubenwasser) niederfällt. Man nehme relativ viel Eisen (eiserne Nägel oder Eisendraht), benutze etwas angesäuerte Kupfersulfatlösung und schüttele öfter um, damit die Umsetzung rasch erfolgt. Nach kurzer Zeit wird die anfangs blaue Flüssigkeit entfärbt sein und durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einer Probe der Flüssigkeit lässt sich an dem entstehenden unlöslichen, grünlichen Niederschlag von Eisenhydroxydul das Gelöstsein des Eisens erkennen. Dass Kupfer aus der Flüssigkeit abgeschieden wurde, beweist der Kupferüberzug, mit welchem sich das Eisen bedeckt.

2. Verhalten an der Luft.

Eisenvitriolkrystalle behalten ihr reines, grünes Aussehen nur, wenn sie möglichst gut getrocknet sind und in festverschlossenem Glase aufbewahrt werden. Abwaschen der Krystalle mit Alkohol dient ebenfalls zu ihrer Conservirung. An feuchter Luft überziehen sich die Krystalle mit einer gelben Schicht basischen Oxydsalzes.

Die beim Auflösen der reinen Vitriolkrystalle in heissem Wasser entstehende, trübe Lösung wird durch Digeriren resp. Kochen mit einigen eisernen Nägeln unter Zusatz von etwas Schwefelsäure wiederum klar.

3. Wasserfreies Eisenoxydulsulfat

entsteht als weisse Masse bei gelindem Erhitzen des Vitriols unter Austritt des Wassers.

Bei höherer Temperatur findet weitergehende Zersetzung statt (s. bei Eisenoxyd).

4. Wasserärmere Sulfate

als der Vitriol (derselbe ist $FeSO_4 + 7H_2O$) scheiden sich als weisse Krystallpulver ab, wenn eine concentrirte Vitriollösung mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Alkohol vermischt wird.

5. **Die Absorptionsfähigkeit der Eisensulfatlösung für Stickoxyd**

wurde S. 149, l und m erwähnt. Beim Erhitzen entweicht das gelöste Stickoxyd.

§. 10.

Reactionen der Eisenoxydulsalze.

Ammoniak oder **Natronlauge** fällen aus lufthaltigen Lösungen Eisenhydroxydul als graugrünlichen Niederschlag, der an der Luft rasch braun wird.

Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen keine Fällung.

Schwefelammonium fällt wasserhaltiges Eisensulfür, als schwarzen, in Säuren leicht löslichen Niederschlag.

Baryumcarbonat mit schwefelsäurefreier Eisenoxydulsalzlösung digerirt, bewirkt keine Fällung. Das Filtrat giebt noch Eisenreactionen.

Ferrocyankaliumlösung erzeugt einen hellblauen, an der Luft oder durch Oxydationsmittel (Chlor, Salpetersäure etc.) dunkelblau werdenden Niederschlag.

Ferridcyankalium bewirkt sofort die Ausscheidung eines dunkelblauen Niederschlags.

Rhodankalium- oder **-ammonium** färbt reine Eisenoxydulsalzlösungen nicht; da die Salze aber meist oxydhaltig sind, so entsteht in der Regel eine braunrothe Färbung.

§. 11.

Eisenoxyd und -hydroxyd, Fe_2O_3 und $Fe_2(OH)_6$.

1. **Bildungsweisen des Eisenoxyds.**

a. **Durch Oxydation von metallischem Eisen.** Siehe S. 575.

b. **Durch Glühen von schwefelsaurem Eisenoxydul.**

In einem mit der Zange in wagerechter oder besser nach vorn geneigter Lage gehaltenen Reagenzrohr wird etwas zerstossener Eisenvitriol vorsichtig über der Gasflamme erhitzt. Zuerst verdampft das Krystallwasser und das Salz wird weiss, bei weiterem Erhitzen entwickelt sich starker Geruch nach Schwefligsäure-Anhydrid (das entweichende Gas röthet blaues Lackmuspapier intensiv) und es hinterbleibt braunschwarzes Eisenoxyd, welches beim Erkalten eine hell rothbraune Farbe zeigt.

2. Eigenschaften des Eisenoxyds.

a. Stark geglühtes Eisenoxyd ist fast unlöslich in Säuren.

b. Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoff bei höherer Temperatur siehe S. 572.

3. Eisenhydroxyd

entsteht beim Fällen einer kochenden Eisenoxydlösung mit Natronlauge, Ammoniak oder Natriumcarbonat als brauner, flockiger Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure leicht auflöst.

In Wasser lösliches Eisenhydroxyd kann erhalten werden, wenn man eine kalte, mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd gesättigte Eisenchloridlösung in einen Dialysator bringt und das aussen befindliche Wasser, in welches nach und nach alles Eisenchlorid diffundirt, öfter erneuert. Nach einigen Wochen enthält das innere Gefäss des Apparates eine Lösung von Eisenhydroxyd, welche auf Zusatz einiger Tropfen einer Salzlösung, z. B. Kochsalzlösung oder einer Spur verdünnter Schwefelsäure, das Eisenhydroxyd in braunen Flocken abscheidet.

Als Dialysator eignen sich die Wursthülsen aus Pergamentpapier, welche ohne Naht im Handel zu haben sind [1]). Die Probe auf Dichtheit ist leicht durch Anbinden der Hülse an eine Wasserleitung und Zuhalten des unteren Schlauchendes auszuführen. An zwei durchgesteckten Glasstäben hängt man den halbkreisförmig gebogenen Schlauch in ein von Wasser durchflossenes Glasgefäss.

§. 12.

Eisenchlorid, Fe_2Cl_6.

1. Bildung des wasserfreien Chlorids.

Die Wirkung des Chlors auf Eisen und die Sublimirbarkeit des Eisenchlorids kann mit dem in Fig. 281 dargestellten Apparat gezeigt werden. Das Chlorgas muss zunächst von Salzsäuregas befreit werden und hat deshalb eine mit nassen Bimsstein- oder Coaksstücken gefüllte U-Röhre zu passiren, hierauf tritt es in einen hohen Trockenthurm, in welchem sich Coaksstücke befinden, die mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind. Um die Geschwindigkeit des Gasstroms beurtheilen zu können, ist es zweckmässig, so viel Schwefelsäure in den unteren Theil des Thurms herabfliessen zu lassen, dass die nach unten gebogene Gaszuleitungsröhre in die Säure eintaucht. Das den Trockenthurm verlassende Gas gelangt in eine etwa 25 cm lange und nicht zu enge Glasröhre (z. B. weite Verbrennungsröhre), welche in schwach geneigter Lage befestigt und mit

---

[1]) Z. B. bei Carl Brandegger in Ellwangen, Württemberg.

ihrem unteren Ende luftdicht in eine Vorlage eingefügt ist, durch deren Tubulus das überschüssige Chlorgas der Abzugsvorrichtung im Tisch zugeführt wird. In die Verbrennungsröhre werden vor der Zusammensetzung des Apparates eng gewundene Spiralen aus Eisendraht (oder Klavierdraht) gebracht, welche man durch eine untergestellte Gasflamme schwach erhitzt, sobald der Chlorstrom genügende Stärke erlangt hat. Das Eisen erglüht lebhaft.

Ist der Chlorstrom recht kräftig, so sublimirt das meiste Eisenchlorid in die Vorlage, anderenfalls bleibt es im unteren Theil der Röhre und

Fig. 281.



könnte bei einem längere Zeit hindurch fortgesetzten Versuche ein Verstopfen der Röhre verursachen.

Das sublimirte Eisenchlorid bildet schwarze, stark glänzende Blättchen, die sich in Wasser mit brauner Farbe auflösen.

2. Wasserhaltiges Eisenchlorid

entsteht ferner beim Auflösen von Eisen (Draht oder Stiften) in Königswasser, resp. beim Erhitzen von salzsäurehaltiger Eisenchlorürlösung mit Salpetersäure, bis weiterer Säurezusatz keine braunschwarze Färbung der braungelben Flüssigkeit mehr hervorruft; ausserdem beim Einleiten von Chlorgas oder Zusatz von Chlorwasser zu Eisenchlorürlösung, beim Auflösen von Eisenhydroxyd in Salzsäure etc.

3. Reduction des Eisenchlorids zu -chlorür.

Eisenchloridlösung wird durch Zusatz von Zink- oder Eisenstücken und Salzsäure zu Eisenchlorür reducirt. Die Reduction geht beim Erwärmen rasch von Statten und ist vollendet, wenn die zuvor braungelbe Lösung fast farblos geworden ist. Ammoniak erzeugt dann den für Oxydullösungen charakteristischen, grünlichen Niederschlag. Am

besten nimmt man die Reduction in einem mit Kautschukventil verschlossenen Kölbchen vor (Fig. 282). Der Stopfen des Letzteren trägt eine kurze, beiderseits offene Glasröhre, über deren oberes Ende ein Stück Kautschukschlauch geschoben ist, welcher einen feinen, etwa 1 cm langen Längsschnitt besitzt und durch ein Glasstäbchen oben geschlossen ist. Gas und Dämpfe können durch den Spalt austreten, beim Aufhören der Gas- und Dampfentwickelung entsteht aber in Folge der Condensation des Dampfes im Innern des Gefässes ein gasverdünnter Raum und der Spalt wird daher durch den äusseren Luftdruck zusammengepresst, so dass die sauerstoffhaltige Luft nicht in das Gefäss eintreten kann.

Fig. 282.



Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff reduciren Eisenchloridlösung ebenfalls. Man erwärmt letztere mit wässeriger schwefliger Säure oder mit Schwefelwasserstoffwasser. Bei Anwendung von Schwefelwasserstoff wird die Flüssigkeit in Folge von Schwefelausscheidung getrübt. Den stattgefundenen Uebergang des Eisenchlorids in -chlorür beweist man durch Zusatz von Ammoniak, hat aber bei Anwendung von Schwefelwasserstoff das noch unzersetzte Gas zuvor durch Kochen auszutreiben, da sonst Ammoniak einen schwarzen Niederschlag von Eisensulfür erzeugen würde. Statt des Ammoniaks kann auch Ferridcyankalium als Reagenz verwendet werden; die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff hindert in diesem Fall das Gelingen der Reaction nicht.

4. Oxychloride des Eisens.

Beim Vermischen einer kalten, nicht zu verdünnten Eisenchloridlösung mit nur soviel verdünnter Ammoniakflüssigkeit oder Natronlauge, dass nach erfolgtem Umschütteln noch kein bleibender Niederschlag gebildet ist, wird eine dunkel rothbraune Lösung erhalten, in welcher die Verbindung $Fe_2Cl_6 . 5Fe_2O_3$ anzunehmen ist.

Dieselbe Lösung kann durch Digestion von Eisenchloridlösung mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd dargestellt werden. Wird eine solche Lösung mit viel Wasser verdünnt oder zum Kochen erhitzt, so scheidet sich basisches Salz als brauner Niederschlag aus. S. auch S. 582, §. 11, 3.

§. 13.

Eisenjodid, Fe_2J_6.

Wird zu einer Lösung von Eisenjodür (s. S. 577, §. 6) noch mehr Jod gefügt, so löst sich dasselbe auf und die dunkelbraune Flüssigkeit enthält

Eisenjodid, was durch den bei Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge entstehenden, braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd zu beweisen ist.

§. 14.

Salpetersaures Eisenoxyd, $Fe_2(NO_3)_6$,

entsteht beim Auflösen von Eisen in mässig concentrirter Salpetersäure. Es tritt starke Selbsterhitzung und sehr stürmische Gasentwickelung ein, weshalb man das Gefäss (des Ueberlaufens wegen) nicht zu klein wählen darf. Die Lösung enthält ausser Eisenoxyd- auch Ammoniumnitrat gelöst.

§. 15.

Reactionen der Eisenoxydsalze.

Ammoniak oder Natronlauge fällen rothbraunes, flockiges Eisenhydroxyd. Ist jedoch Citronensäure oder Traubenzucker etc. in genügender Menge zugegen, so findet keine Fällung statt.

Baryumcarbonat fällt aus Eisenoxydsalzlösungen in der Kälte alles Eisen als braunes Hydroxyd, welchem basisches Eisensalz beigemischt ist. Das Filtrat ist eisenfrei, wenn genügendes Baryumcarbonat vorhanden war.

Schwefelwasserstoff reducirt (besonders beim Erwärmen) saure Eisenoxydsalzlösungen zu Oxydullösung, wobei sich die Flüssigkeit in Folge von abgeschiedenem Schwefel milchartig trübt.

Schwefelammonium fällt schwarzes Eisensulfür, FeS, gemengt mit Schwefel.

Ferrocyankalium bewirkt einen dunkelblauen Niederschlag von Berlinerblau, der sich in verdünnten Säuren nicht löst, beim Erwärmen mit Natronlauge aber unter Hinterlassung braunen Eisenhydroxyds zersetzt wird.

Ferridcyankalium (frisch bereitete Lösung reiner Krystalle) erzeugt keinen Niederschlag, sondern nur Braunfärbung der Flüssigkeit.

Rhodankalium oder -ammonium färbt verdünnte Eisenoxydsalzlösungen intensiv dunkelroth, etwas concentrirte Lösungen erscheinen fast schwarz. Die Färbung wird durch Salzsäure nicht beeinträchtigt.

Die Empfindlichkeit dieser Reaction, sowie diejenige mit Ferrocyankalium zeigt man am einfachsten dadurch, dass man in grosse, mit Wasser gefüllte Bechergläser einen Tropfen angesäuerter Eisenchloridlösung bringt und nun das Reagenz zufügt.

§. 16.

Eisensäure.

Wird ein Gemenge von 1 Thl. Eisenpulver *(ferr. limat.)* mit 2 Thln. Salpeter in einem weiten Reagenzrohr über einer kräftigen Gasflamme erhitzt, so findet plötzliches Erglühen unter Ausstossung einer Funkengarbe statt. Man zerschlägt das Gefäss und giesst nach dem Erkalten (nicht früher) kaltes Wasser auf. Das gebildete eisensaure Kalium löst sich mit schön rother Farbe. Mitunter tritt bald von selbst Entfärbung ein, da auch reducirend wirkendes Kaliumnitrit entstanden ist. Nicht jede Sorte Eisenpulver eignet sich zu diesem Versuch, nach Böttger soll nur aus Gusseisen bereitetes Pulver die Reaction zeigen. — Die rothe Lösung wird durch schweflige Säure, ja selbst durch Erhitzen leicht entfärbt.

§. 17.

Eisencyanverbindungen.

1. Ferrocyanüre. Bildungsweise.

Ferrocyankalium entsteht bei der Digestion von Cyankaliumlösung mit Eisen.

Um die Reaction zu beschleunigen, erwärme man eine ziemlich concentrirte Cyankaliumlösung mit überschüssigem, feinem Eisenpulver allmälig bis zum Kochen.

Das gebildete Ferrocyankalium lässt sich in der filtrirten Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure durch die Reaction mit Kupfersulfat charakterisiren, wobei ein rothbrauner Niederschlag gebildet wird; Cyankalium würde für sich eine grünliche, in überschüssigem Cyankalium ungefärbt lösliche Fällung veranlasst haben.

Unlösliche Ferrocyanüre erhält man beim Vermischen von Ferrocyankaliumlösung mit den Lösungen der betreffenden Metallsalze.

So erzeugt Ferrocyankalium in Kupferlösung den braunrothen Niederschlag von Ferrocyankupfer, aus Silbernitratlösung wird weisses Ferrocyansilber, aus Zinklösung weisses Ferrocyanzink gefällt u. s. f.

2. Ferrocyanwasserstoffsäure

wird in Gestalt bläulichweisser, an der Luft blau werdender Krystallblättchen erhalten, wenn eine zuvor ausgekochte, dann im verstopften Kolben erkaltete, concentrirte Lösung von Ferrocyankalium mit etwas Aether geschüttelt und hierauf mit concentrirter Salzsäure versetzt wird.

Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallbrei. Man kann auch erst die Salzsäure zusetzen und dann mit Aether schütteln, welcher die Ausscheidung der Ferrocyanwasserstoffsäure bewirkt.

3. Lösliche Ferrocyanüre und Eisenoxydulsalzlösung.

Beim Vermischen einer Eisenvitriollösung mit Ferrocyankalium entsteht, wenn keine besonderen, die Luft abhaltenden Vorsichtsmaassregeln getroffen werden, ein himmelblauer, an der Luft dunkler werdender Niederschlag. Um indess das so gebildete Kaliumeisenferrocyanür in reinem Zustand als weissen Niederschlag zu erhalten, empfehle ich folgendermaassen zu verfahren.

In dem Kölbchen *a* des Apparats Fig. 283 werden einige oxydfreie Krystalle von Ammoniumeisenoxydulsulfat nebst einigen blanken Nägeln mit destillirtem Wasser und etwa fünf Tropfen verdünnter Schwefelsäure übergossen. Das andere Kölbchen wird mit reinen Krystallen gelben Blutlaugensalzes und einigen Kryställchen unterschwefligsauren Natriums [1]) ($Na_2 S_2 O_3$) nebst destillirtem Wasser beschickt. In beiden Gefässen soll der Wasserzusatz so gross sein, dass ziemlich verdünnte Lösungen entstehen. Dann werden die Korkstopfen [2]) aufgesetzt, welche doppelt

Fig. 283.



durchbohrt und in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise mit Glasröhren versehen sind.

Zur Austreibung der Luft aus dem Apparat dient ein durch Wasser gewaschener Kohlensäurestrom, welcher einem etwas grossen, constanten Entwickelungsapparat (nach Kipp etc.) zu entnehmen ist, da späterhin die Flüssigkeit aus dem zweiten Gefäss in das erste mit Hülfe des Gasdrucks gehoben werden soll. Die Druckhöhe im Kohlensäureentwickelungs-

---

[1]) Zur Reduction von Ferridcyankalium, welches sich mitunter im Blutlaugensalz findet. — [2]) Dieselben müssen etwas tief in die Hälse reichen und nicht stark conisch se n, da sie sonst in Folge des Weichwerdens bei längerem Kochen herausschlüpfen.

apparat muss also grösser sein als die Höhe der Verbindungsröhre beider Kölbchen über dem Niveau der Flüssigkeit im Gefäss *b*. Zunächst lässt man das Gas in das Kölbchen *a* eintreten und erhitzt beide Flüssigkeiten zum Kochen, damit die Luft aus ihnen ausgetrieben wird. Nach fünf bis zehn Minuten langem Kochen, wobei die Flamme unter dem Kölbchen *a* nur klein sein darf, da sonst die Flüssigkeit in Folge lebhafter Wasserstoffentwickelung überschäumen könnte, entfernt man die Flammen und lässt im mässig lebhaften Kohlensäurestrom erkalten.

Von der vollkommenen Abkühlung der Eisenlösung hängt das Gelingen des Versuchs wesentlich ab, deshalb tauche man event. das dieselbe enthaltende Kölbchen *a* kurze Zeit in kaltes Wasser. Um nun beide Flüssigkeiten zu vermischen, ohne dass Luft zutreten kann, nimmt man den die Kohlensäure zuführenden Kautschukschlauch vom Kölbchen *a* weg und schiebt ihn über die äussere Röhre des zweiten Gefässes. Sofort wird durch den Gasdruck die Blutlaugensalzlösung in das erste Kölbchen hinübergehoben. Der hierbei entstehende, kräftige Niederschlag ist — wenn richtig operirt wurde — von tadellos weisser Farbe.

Der Zeitersparniss halber können sämmtliche Operationen bis zum Uebersteigenlassen der Blutlaugensalzlösung vor der Vorlesung ausgeführt werden, nur ist dann Sorge zu tragen, dass der Apparat mit Kohlensäure gefüllt bleibt, was am zweckmässigsten dadurch erreicht wird, dass man fortwährend bis zur Ausführung des Versuchs Kohlensäure durchströmen lässt.

Der weisse Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür geht bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft rasch in Berlinerblau über. Entfernt man den Stopfen des Kölbchens, in welchem sich der Niederschlag befindet, so färbt sich die Oberfläche des letzteren sofort hellblau. Durch Einblasen von Luft mittelst einer Glasröhre in die Flüssigkeit oder durch Umschwenken der letzteren in einem grossen Kolben oder Becherglas wird die Blaufärbung des Niederschlags sehr beschleunigt. Die vollständige Umwandlung in dunkles Berlinerblau erfolgt weit rascher bei Zusatz von Chlorwasser oder etwas concentrirter Salpetersäure.

4. Lösliche Ferrocyanüre und Eisenoxydsalzlösungen erzeugen bei ihrem Zusammentreffen sofort Berlinerblau. Wird dabei Ferrocyankalium in überschüssige Eisenlösung, z. B. Eisenchloridlösung, gegossen, so ist das Product in Wasser unlöslich und besitzt die Formel, $Fe_7 Cy_{18} + 18 H_2O$, war dagegen die Eisenlösung zu gerade ausreichender oder überschüssiger Blutlaugensalzlösung gefügt worden, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, welcher beim Auswaschen auf dem Filter, sich im Waschwasser zu lösen beginnt, sobald die Kaliumsalze ausgelaugt sind. Das in diesem Zeitpunkt noch rückständige Blau ist sogenanntes lösliches Berlinerblau, von der Zusammensetzung $K_2 Fe_4 Cy_{12} + 3^1/_2 H_2O$.

5. Reactionen der Ferrocyanüre.

In dieser Classe von Eisenverbindungen ist das Eisen durch viele, sonst für dasselbe charakteristische Reactionen nicht erkennbar; so er-

zeugen Ammoniak, Alkalilaugen, Schwefelammonium etc. keine Niederschläge in den Lösungen der Ferrocyanüre.

Die löslichen Ferrocyanüre sind durch ihr Verhalten zu Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalzlösung, sowie durch ihre Reaction gegen Kupfersulfat-, Silbernitrat-, Zinksalzlösungen etc. mit Leichtigkeit zu erkennen.

In Wasser unlösliche Ferrocyanüre werden von Säuren nur schwierig zersetzt, dagegen scheidet Kali- oder Natronlauge aus ihnen das betreffende Metallhydroxyd oder Oxyd aus, während Ferrocyankalium resp. -natrium gebildet wird. So hinterbleibt beim Uebergiessen von Ferrocyankupfer (durch Vermischen von Kupfersulfat mit überschüssigem Ferrocyankalium zu erhalten) mit Natronlauge blaues Kupferhydroxyd, Berlinerblau hinterlässt braunes Eisenhydroxyd u. s. w. In der filtrirten alkalischen Flüssigkeit kann das Ferrocyankalium nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch eine der Reactionen auf lösliche Ferrocyanüre (z. B. Kupfer- oder Eisenchloridlösung) nachgewiesen werden. (Dann müsste aber ausgewaschenes, von überschüssig angewandtem Ferrocyankalium freies Ferrocyankupfer oder Berlinerblau angewandt werden, wenn die Reaction Beweiskraft haben soll.)

Uebersättigt man die durch Kochen von Berlinerblau mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit, in welcher Eisenhydroxyd suspendirt ist, mit verdünnter Salzsäure, so wird das ursprüngliche Berlinerblau wieder regenerirt.

6. Ferridcyanüre.

a. Bildungsweise. Durch Einleiten von Chlorgas in Ferrocyankaliumlösung entsteht Chlorkalium und Ferridcyankalium. Das Einleiten muss so lange fortgesetzt werden, bis die Flüssigkeit mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag mehr, sondern Braunfärbung veranlasst, ohne dass eine Fällung entsteht. Diese Operation erfordert zu lange Zeit, um in der Vorlesung ausgeführt werden zu können, durch Zusatz von viel concentrirtem Chlorwasser oder von Chlornatronlösung zu einer geringen Menge Ferrocyankaliumlösung kann die Ueberführung in Ferridcyankalium rasch ausgeführt werden. War die angewandte Chlorquantität ausreichend, so erzeugt die Flüssigkeit mit chlorürfreiem Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag mehr, sondern die mehr erwähnte, von Eisencyanid verursachte Braunfärbung.

b. Reactionen. Ferridcyankalium erzeugt mit den Salzlösungen vieler Schwermetalle unlösliche Ferridcyanüre dieser Metalle; so mit Kupferlösung gelbgrünes Kupferferridcyanür, mit Silberlösung orangegelbes Silberferridcyanür etc. Mit Eisenoxydullösungen entsteht sogenanntes Turnbull's Blau [1]).

[1]) Siehe übrigens Skraup's Abhandlung. Ann. Chem. Bd. 186, S. 371.

Unlösliche Ferridcyanide werden beim Kochen mit Natronlauge zersetzt und neben abgeschiedenem Metallhydroxyd entsteht Ferridcyannatrium.

Ferridcyanide wirken stark oxydirend und gehen dabei in Ferrocyanide über.

So wird beim Eingiessen einer Lösung von Bleihydroxyd in Natronlauge (durch Uebersättigen einer Bleisalzlösung mit Natronlauge zu erhalten) in überschüssiges gelöstes Ferridcyankalium und Erhitzen der Flüssigkeit braunes Bleisuperoxyd ausgeschieden, worauf in der vom Niederschlag abgegossenen oder abfiltrirten Flüssigkeit das entstandene Ferrocyankalium nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Eisenchlorid nachgewiesen werden kann.

Die durch Vermischen der Lösungen von Eisenchlorid und Ferridcyankalium hergestellte, braune Flüssigkeit übt ebenfalls oxydirende Wirkungen aus und dabei scheidet sich gleichzeitig aus ihr Turnbullsblau ab. So erzeugt Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür etc. in jener nicht zu concentrirten Flüssigkeit sofort einen blauen Niederschlag. Filtrirpapier, welches mit der braunen Lösung getränkt ist, färbt sich sofort blau, wenn es in eine Schwefelwasserstoffatmosphäre (durch Uebergiessen eines Stücks Schwefeleisen mit Salzsäure in einem Becherglas herzustellen) gebracht wird.

7. Nitroprussidverbindungen.

Die Darstellung des Nitroprussidnatriums erfordert zu grosse Achtsamkeit, um in der Vorlesung ausgeführt werden zu können; man wird sich daher damit begnügen, die Bildung unlöslicher Nitroprussiate, z. B. durch die Fällung von Silbernitratlösung mit Nitroprussidnatrium, zu zeigen (wobei weisses Nitroprussidsilber entsteht), und ferner die prächtige Farbenreaction ausführen, welche Nitroprussidnatrium mit löslichen Metallsulfiden (Schwefelnatrium, Schwefelammonium etc.) erzeugt. Zweckmässiger Weise giesst man nach einander geringe Mengen beider Flüssigkeiten in ein grosses, mit Wasser gefülltes Becherglas, hinter welchem ein weisser Schirm, eventuell ein Papierbogen, aufgestellt ist. Die Färbung erscheint anfangs purpurroth, wird aber bald violettblau.

Kobalt.

§. 1.

Abscheidung des Metalls.

1. Durch Reduction des Oxyduls mittelst Wasserstoff.

Am bequemsten bedient man sich des trocknen kohlensauren Kobalts und erhitzt dasselbe in einer dünnwandigen, von trocknem Wasserstoff durchströmten Verbrennungsröhre über der blauen Schnittbrennerflamme

(Fig. 279, S. 573) zum dunkeln Glühen. Der Röhreninhalt wird schwarz, und es entweichen Wasserdämpfe. Ist die Reaction beendet (zu grosse Hitze ist zu vermeiden), so streue man das noch heisse Metallpulver durch das stromauf gelegene Röhrenende (das andere Stück der Röhre ist nass vom condensirten Wasserdampf) in die Luft, wobei das Metall sich (ebenso wie fein zertheiltes Eisen) von selbst unter Glüherscheinung in Oxydul verwandelt.

2. Durch Reduction des Chlorürs.

Kobaltchlorür wird beim Erhitzen im Wasserstoffstrom leicht reducirt. Der Versuch ist wie der vorstehende auszuführen. Die entweichenden Salzsäuredämpfe können durch blaues Lackmuspapier oder Ammoniak charakterisirt werden; das rückständige Metall entzündet sich, da es dicht ist, nicht von selbst an der Luft; es wird vom Magnet angezogen.

3. Ausfällung des Metalls aus seinen Lösungen durch Magnesium.

Aus heisser Kobaltchlorürlösung fällt Magnesium das Kobalt in Form eines schwärzlichen Pulvers. Die Reaction geht etwas langsam von statten, und die Metallausscheidung ist nur in unmittelbarer Nähe wahrzunehmen.

4. Elektrolytische Abscheidung des Kobalts aus seinen Salzlösungen.

Schöne Metallniederschläge erhält man durch Elektrolyse einer aus 40 g Kobaltchlorür, 20 g Salmiak, 20 g concentrirter Ammoniakflüssigkeit und 100 cbcm Wasser hergestellten Lösung. Ein einziges Bunsen'sches Element mittlerer Grösse genügt. Die zu überziehende, blanke Kupferplatte wird mit dem Zinkpol des Elements verbunden; den anderen Pol bildet eine Platinplatte. Schon nach wenigen Augenblicken ist das Kupfer mit einem glänzenden Kobaltüberzug bedeckt.

§. 2.

Kobaltoxydul und -hydroxydul, CoO und $Co(OH)_2$.

1. Bildung von Kobaltoxydul.

a. Durch Oxydation von Kobalt.

Das nach §. 1 durch Reduction von Kobaltoxydul im Wasserstoffstrom erhaltene, fein zertheilte Metall entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Oxydul.

b. Durch Glühen von kohlensaurem Kobaltoxydul (oder Kobalthydroxydul) bei abgehaltener Luft ist das Oxydul am leichtesten zu erhalten. Zweckmässiger Weise wird die Erhitzung des trocknen

Carbonats in einem kleinen und engen Reagenzröhrchen vorgenommen, dessen Oeffnung nach dem Einfüllen des Carbonats durch einen Stopfen verschlossen wird, welcher eine zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre trägt. Die austretende Kohlensäure verdrängt die Luft und verhindert so eine weitere Oxydation des Productes. Der Uebergang des Carbonats in das Oxydul lässt sich durch die Umwandlung der Farbe in Graugrün erkennen.

2. Bildung von Kobalthydroxydul, $Co(OH)_2$.

Beim Vermischen einer Kobaltoxydulsalzlösung mit concentrirter Natronlauge entsteht zunächst ein tiefblauer, aus basischem Salz bestehender Niederschlag, welcher bald — am raschesten beim Erhitzen unter der Flüssigkeit — violett wird und hierauf in rosenrothes Kobalthydroxydul übergeht.

Dasselbe ist leichtlöslich in Säuren.

§. 3.

Kobaltchlorür, $CoCl_2$.

1. Bildungsweisen.

Durch Auflösen von metallischem Kobalt, von Oxydul oder Carbonat in Salzsäure und Krystallisiren wird wasserhaltiges Kobaltchlorür gewonnen.

Das wasserfreie Salz wird aus dem wasserhaltigen rothen Chlorür durch schwaches Erhitzen im abwärts geneigten Reagenzrohr oder in einer Porcellanschale (bis über 140°) als blaue Masse erhalten, welche nach dem Erkalten an feuchter Luft allmälig wieder unter Wasseraufnahme roth wird; beim Befeuchten mit Wasser tritt die Farbenänderung sofort ein.

2. Eigenschaften.

Das durch Erhitzen dargestellte wasserfreie Chlorür löst sich leicht mit tiefblauer Farbe in Alkohol. Die gesättigte blaue Lösung wird bei vorsichtigem Wasserzusatz (aus der Spritzflasche zu spritzen) zuerst violett und bei mehr Wasser roth. (Nach A. Winkler kann die alkoholische Kobaltchlorürlösung colorimetrisch zu annähernden Wasserbestimmungen verwendet werden.)

Eine ganz concentrirte, rothe Chlorürlösung wird beim Erhitzen blauviolett.

Rothe Kobaltchlorürlösung wird tiefblau, wenn man eine genügende Menge concentrirter Salzsäure zufügt; letztere wirkt wasserentziehend.

Mit mässig verdünnter Chlorürlösung auf Papier mittelst Gänsekielfeder hergestellte Schriftzüge erscheinen nach dem Trocknen schwach

röthlich oder unsichtbar, im Falle rosenrothes Papier benutzt wurde, treten aber beim schwachen Erwärmen (über der Gaslampe z. B.) mit blauer Farbe deutlich hervor. (Sympathetische Tinte.)

Filtrirpapierstreifen oder Stücke weissen Baumwollstoffs, welche in mässig concentrirte, wässerige rothe Kobaltchlorürlösung getaucht und an der Luft getrocknet wurden, zeigen eine rosenrothe Farbe, wenn die Luft feucht ist, werden aber beim Verweilen in trockner Luft blau; bei mässigem Feuchtigkeitsgehalt der Luft erscheinen die kobaltchlorürhaltigen Streifen violett und können also als annähernde Hygrometer dienen. Durch Erwärmung (z. B. hoch über der Gasflamme) geht die rothe Farbe des Streifens sofort in Blau über.

Die Farbenwandlung zeigt man am besten so, dass man die rothen Papier- oder Zeugstreifen oder sogenannte Barometerblumen in einen Exsiccator legt, worin sie sehr bald blau werden. Betupft man einen blau gewordenen Streifen mit feuchtem Fliesspapier, so wird er sofort roth; durch Behauchen geht die blaue Farbe in Violett über. Lässt man Wasserdampf aus einem (wenig) kochendes Wasser enthaltenden Reagenzröhrchen gegen einen präparirten Streifen strömen, so wird die dem Dampf zugewandte Seite des Streifens wegen der Feuchtigkeit roth, die äussere Seite aber in Folge der Erwärmung tiefblau.

§. 4.

Kobaltbromür, $CoBr_2$.

1. Bildung.

Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich leicht unter Kohlensäureentwickelung in Bromwasserstoffsäure zu einer rothen Flüssigkeit.

2. Eigenschaften.

Die rothe Lösung wird beim Einkochen im Reagenzrohr schön grün, beim Verdünnen mit Wasser aber wiederum roth.

Filtrirpapier, welches mit ziemlich concentrirter, rother Bromürlösung getränkt ist, zeigt nach dem Trocknen eine gelblichrothe Farbe; wird der Papierstreifen erwärmt oder in den Exsiccator gelegt, so geht seine Farbe sofort resp. nach kurzer Zeit in Grün über.

§. 5.

Kobaltjodür, CoJ_2.

Eine Lösung von Kobaltjodür kann leicht aus Kobaltcarbonat und Jodwasserstoffsäure erhalten werden. Kobaltjodürlösung besitzt in mässig concentrirtem Zustand eine rothe Farbe, und hinterlässt beim Einkochen

eine schwarzgrüne Masse. Filtrirpapier, welches mit der Lösung getränkt und dann getrocknet ist, erscheint hellroth gefärbt, nimmt aber im Exsiccator sehr bald, beim Erwärmen hoch über der Flamme augenblicklich eine lebhaft grüne Farbe an [1]).

§. 6.

Kobaltsulfür, CoS.

Das wasserhaltige Sulfür wird bei Zusatz von Schwefelammonium zur Lösung eines Kobaltoxydulsalzes als schwarzer Niederschlag erhalten; derselbe löst sich nicht in überschüssigem Schwefelammonium, auch nicht in kalter verdünnter Salzsäure.

§. 7.

Salpetersaures Kobaltoxydul, $Co(NO_3)_2$,

entsteht beim Auflösen von Kobaltmetall, Kobaltoxydul oder -carbonat in verdünnter Salpetersäure. Die Lösung ist roth; damit auf Papier hergestellte Schriftzüge werden beim Erwärmen dunkler pfirsichroth (die Farbenänderung ist nicht gerade sehr auffallend).

§. 8.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, $CoSO_4$.

Kobaltmetall, -oxydul und -carbonat lösen sich leicht in verdünnter Schwefelsäure.

Wird die concentrirte rothe Lösung langsam in concentrirte Schwefelsäure gegossen, oder mit letzterer im Ueberschuss versetzt, so scheidet sich das (normale) Salz, $CoSO_4 + 4H_2O$, als rosenrothes Pulver aus; beim Verdunsten der wässerigen Sulfatlösung entsteht Kobaltvitriol, $CoSO_4 + 7H_2O$.

§. 9.

Reactionen der Kobaltoxydulsalze [2]).

Natronlauge erzeugt in Kobaltoxydullösungen einen blauen Niederschlag von basischem Salz, der beim Kochen unter der Flüssigkeit in rosenrothes Kobalthydroxydul übergeht.

---

[1]) Durch Anwendung von Kobaltjodür oder -bromür statt des Chlorürs können also auch sog. Barometerblumen mit anderer Farbnüance hergestellt werden. — [2]) Mit Kobaltchlorürlösung auszuführen.

Ammoniak fällt aus neutralen und von Ammoniumsalzen freien Kobaltlösungen ebenfalls einen blauen Niederschlag, der sich aber in überschüssigem Ammoniak zu einer blassrothen Flüssigkeit auflöst.

Schwefelwasserstoff bewirkt in angesäuerten Kobaltlösungen keinen Niederschlag.

Schwefelammonium fällt schwarzes Kobaltsulfür, welches in überschüssigem Schwefelammonium unlöslich ist und auch von Salzsäure kaum gelöst wird (Unterschied von Eisensulfür).

Salpetrigsaures Kalium im Ueberschuss und hierauf Zusatz von Essigsäure bis zu stark saurer Reaction bewirkt in Kobaltoxydullösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kalium.

Cyankalium fällt bräunliches Kobaltcyanür, welches in überschüssigem Cyankalium löslich ist. Aus dieser Lösung scheidet Salzsäure wiederum Kobaltcyanür aus. Fügt man zu solcher Lösung von nickelfreiem Kobaltcyanür in überschüssigem Cyankalium einige Tropfen Salzsäure und kocht einige Augenblicke, so ist Kobaltidcyankalium, $K_6 Co_2 Cy_{12}$, entstanden, aus welchem durch überschüssige Salzsäure kein Kobaltcyanür mehr abgeschieden, sondern lösliche Kobaltidcyanwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt wird. (Unterschied von Nickelcyanür-Cyankalium.)

Löthrohrreactionen. Borax- oder Phosphorsalzperlen werden durch die geringste Spur einer Kobaltverbindung dunkelblau gefärbt. Geglühte Thonerde wird nach dem Befeuchten mit salpetersaurer Kobaltlösung und starkem Glühen vor dem Löthrohr in eine himmelblaue Masse (Thénard's Blau) verwandelt.

§. 10.

Kobaltoxyd und -hydroxyd, Co_2O_3 und $Co_2(OH)_6$.

Bildungsweisen.

Kobaltoxyd hinterbleibt beim gelinden Glühen von salpetersaurem Kobaltoxydul. Das Salz wird am besten in einem nach vorn übergeneigten Reagenzröhrchen erhitzt, wobei zunächst unter Aenderung der Farbe in Blauviolett Schmelzung stattfindet und Wasserdampf sich entwickelt. Hieranf treten rothbraune Dämpfe auf und es hinterbleibt das Oxyd als braunschwarze Masse.

Kobalthydroxyd, $Co_2(OH)_6$, entsteht als schwarzer Niederschlag, wenn die Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul durch Chlorkalklösung oder durch Chlornatronlösung, welche überschüssige Natronlauge enthält, gefällt wird.

Ferner wenn Bromwasser zu in Wasser suspendirtem Kobalthydroxydul gefügt wird. Am einfachsten setzt man unter Erwärmen soviel

Natronlauge zu einer Kobaltlösung, dass ein rosenrother Niederschlag entsteht, und fügt dann überschüssiges Bromwasser zu, worauf sofort schwarzes Kobalthydroxyd entsteht.

Kobaltoxyd resp. -hydroxyd löst sich in kalter concentrirter **Salzsäure** zu einer blaugrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen Chlor entwickelt, wie mittelst Lackmuspapier zu erkennen ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt geht das Kobaltoxyd unter Sauerstoffentwickelung (durch einen glimmenden Holzspahn nachweisbar) in Oxydulsalz über, welches als rosenrother Niederschlag in der Schwefelsäure suspendirt ist.

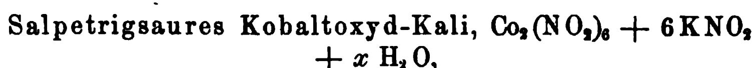
Verhalten des Kobalthydroxyds zu Chlorkalklösung s. S. 219, d, *α*.

§. 11.

Kobaltoxydkali.

Wird etwas concentrirte Kobaltoxydulsalzlösung in überschüssige kochende und sehr concentrirte Kalilauge gegossen, so verwandelt sich der erst entstandene blaue Niederschlag von basischem Salz sofort in rosenrothes Hydroxydul, welches seinerseits bei Luftzutritt von der überschüssigen Kalilauge alsbald zu einer tiefblauen Flüssigkeit gelöst wird. Diese Lösung besitzt stark oxydirende Eigenschaften, entfärbt saure Indigolösung und entwickelt beim Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure (vorsichtig zusetzen!) Chlorgas.

§. 12.



Salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali, $Co_2(NO_2)_6 + 6KNO_2 + xH_2O$,

fällt als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, wenn eine mit Essigsäure stark angesäuerte Kobaltoxydullösung mit überschüssigem salpetrigsaurem Kalium vermischt wird. (Unterscheidende Reaction von Nickel.)

§. 13.

Kobaltammoniumverbindungen.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen lassen sich ohne Zeitverlust nur Roseo- und Purpureokobaltchlorid in der Vorlesung darstellen und selbst diese erfordern, dass eine bereits oxydirte ammo-

niakalische Kobaltlösung vorhanden ist. Am besten verfährt man folgendermaassen:

1. Ein bis zwei Tage vor der betreffenden Vorlesung werden 5 g Kobaltchlorür in 90 cbcm Wasser gelöst, dann fügt man 27·5 cbcm concentrirte Ammoniakflüssigkeit und eine aus 2·5 g übermangansaurem Kalium und 100 cbcm Wasser zuvor hergestellte Lösung hinzu und lässt das Gemisch 24 Stunden an der Luft stehen. (Vorschrift von Mills. Uebrigens erhielt ich auch ohne genaues Beobachten dieser Mengenverhältnisse, beim einfachen Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu etwas Kobaltchlorürlösung und Zufügen einiger Cubikcentimeter Permanganatlösung stets eine die gewünschte Reaction zeigende, dunkelrothe Flüssigkeit.) Vor dem Gebrauch ist die Lösung durch Abgiessen oder Filtriren von dem braunen Manganniederschlag zu trennen; dann fügt man unter Vermeidung starker Selbsterhitzung verdünnte Salzsäure zu, um etwa noch vorhandenes Ammoniak zu neutralisiren, dann concentrirte Salzsäure und hierauf soviel Alkohol, bis ein rother Niederschlag von Roseokobaltchlorid, $Co_2Cl_6 . 10NH_3 . 2H_2O$, entsteht. Derselbe bleibt anfangs in der Flüssigkeit suspendirt, setzt sich aber bald zu Boden und zeigt dann seine charakteristische ziegelrothe Farbe.

2. Ein oder zwei Tage vor der betreffenden Vorlesung wird überschüssige concentrirte Ammoniakflüssigkeit zu einer concentrirten Kobaltchlorürlösung gegossen; unter öfterem Umschwenken lässt man das Gemisch einige Minuten stehen und giesst dann die braune Flüssigkeit von dem etwa bleibenden Niederschlag ab. Die braune ammoniakalische Lösung ist mit etwas festem Salmiak zu vermischen und in eine grosse flache Schale auszugiessen. Die so der Luft eine grosse Oberfläche darbietende Flüssigkeit wird schon am folgenden Tag eine schön rothe Farbe zeigen, deren Reinheit bei längerem Stehen zunimmt. Die so erhaltene oxydirte, rothe Flüssigkeit ist in der Vorlesung neben frisch bereiteter brauner Lösung vorzuzeigen und dann mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure zu versetzen und bis zum Kochen zu erhitzen. Die Farbe des sich ausscheidenden Niederschlags ist in der noch kobaltchlorürhaltigen blauen Flüssigkeit nicht zu unterscheiden, fügt man aber ein wenig kaltes Wasser hinzu, so wird die Flüssigkeit fast farblos und man beobachtet einen purpurrothen Niederschlag von Purpureokobaltchlorid, $Co_2Cl_6 . 10NH_3$.

Nickel.

§. 1.

Abscheidung des Metalls.

1. Durch Reduction der Oxyde.

Nickeloxydul, -hydroxydul und -carbonat werden leicht bei gelindem Glühen im Wasserstoffstrom zu Metall reducirt. Der Versuch kann analog wie bei Eisenpyrophor angegeben ausgeführt werden, sicherer ist es aber, das Material, z. B. trocknes Nickelcarbonat, in einer dünnwandigen Verbrennungsröhre im getrockneten Wasserstoffstrom über der blauen Schnittbrennerflamme (Fig. 279, S. 573) zum schwachen Glühen zu erhitzen und wenn die Wasserbildung aufgehört hat, das noch heisse Metallpulver aus dem stromauf gelegenen Ende der Röhre (das andere Röhrenende ist nass vom condensirten Wasser) in die Luft zu schütten, wobei es von selbst ins Glühen kommt. Die zuvor stattgehabte Reduction des Carbonats zu Metall ist auch an der Umwandlung der hellgrünen Farbe des Pulvers in Schwarz zu erkennen.

2. Metallabscheidung durch Elektrolyse.

Um durch Elektrolyse von Nickelsalzlösungen eine homogene Ablagerung metallischen Nickels zu erzielen, ist es vortheilhaft, alkalische Nickellösungen zu benutzen. Feingepulvertes Nickelsulfat wird in Ammoniak aufgelöst und die erhaltene blaue Flüssigkeit in ein grosses Becherglas gebracht, in welches die Polplatten einer aus zwei Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie eingetaucht sind. Die mit dem Kohlenpol verbundene Platte besteht aus Platin oder Nickel, die andere bildet die zur Vernickelung bestimmte, völlig blanke und fettfreie Kupferplatte. Beide Platten sollen sich nahe gegenüberstehen, aber nirgends berühren.

Nach etwa einer Viertelstunde ist die Kupferplatte, soweit sie eingetaucht war, mit einem gleichmässigen, glänzenden, gelblich grauen Nickelüberzug bedeckt, welcher bei längerer Wirkung des Stromes an Stärke immer mehr zunimmt.

§. 2.

Eigenschaften des Nickels.

1. Verhalten zu Sauerstoff.

Trotz der bedeutenderen Widerstandskraft gegen den Sauerstoff der Luft zeigt das Nickel ganz dieselben prächtigen Anlauffarben beim Erhitzen wie der Stahl.

Zu dem Versuch bedarf man ein blankes Nickelblech, welches über der Gasflamme erhitzt wird. Zunächst nimmt es dunkelblaue, dann violette, rothgelbe und schliesslich gelbe Farbe an.

2. Verhalten zu Säuren und zu Chlor.

Verdünnte Schwefelsäure, verdünnte oder selbst concentrirte Salzsäure greifen das Nickel in der Kälte nur langsam an, beim Erhitzen findet aber lebhafte Wasserstoffentwickelung statt. Das entweichende Gas lässt sich an der Mündung des Reagenzrohrs anzünden, wenn man zuvor die Oeffnung einige Augenblicke mit dem Finger lose bedeckt hatte.

Concentrirte Salpetersäure löst Nickel auch bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Selbsterhitzung und stürmischer Stickoxydentwickelung auf.

Verhalten zu Chlorgas siehe bei Nickelchlorür a. f. S.

§. 3.

Nickeloxydul und -hydroxydul, NiO und $Ni(OH)_2$.

Bildungsweise des Oxyduls. Beim Glühen von (basischem) Nickelcarbonat bei Abschluss der Luft hinterbleibt Nickeloxydul als grünlich graues Pulver. Das Erhitzen kann in einem engen trocknen Reagenzrohr vorgenommen werden; die entwickelte Kohlensäure hält den Sauerstoff ab.

Nickelhydroxydul scheidet sich als gallertartiger, hellgrüner Niederschlag aus, wenn eine Nickelsalzlösung mit Natronlauge versetzt wird.

(Nickeloxydul und -hydroxydul sind leicht löslich in Säuren.)

Ammoniak giebt in säurefreien Nickelsalzlösungen zunächst einen schwachen grünlichen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak zu einer klaren blauen Flüssigkeit löst.

Enthielt die Nickellösung freie Säure oder ein Ammoniumsalz, so tritt keine Trübung auf Zusatz von Ammoniak ein.

§. 4.

Nickelchlorür, $NiCl_2$.

1. Wasserfreies Chlorür wird beim Erhitzen von Nickelfeile in Chlorgas erhalten.

2. Wasserhaltiges Nickelchlorür

entsteht beim Auflösen von Nickel in heisser Salzsäure oder in Königswasser, ferner durch Lösen von Nickeloxydul, -hydroxydul, -carbonat oder Nickeloxyd in Salzsäure.

§. 5.

Nickelsulfür, NiS.

1. Bildung.

Aus allen Nickelsalzen scheidet Schwefelammonium wasserhaltiges schwarzes Nickelsulfür ab.

In Nickelsalzlösungen, die keine überschüssige Säure enthalten, bewirkt die Lösung von unterschwefligsaurem Natrium, ($Na_2S_2O_3$), in der Siedhitze zunächst eine Trübung und dann eine starke Fällung von Nickelsulfür.

2. Verhalten zu Säuren.

Das gefällte Sulfür löst sich in der Kälte nicht in verdünnter Salzsäure, selbst beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es nur langsam (unter Schwefelwasserstoffentwickelung) angegriffen. Von ziemlich concentrirter Salpetersäure wird das Nickelsulfür beim Erhitzen rasch unter Abscheidung von (anfangs schwarz gefärbtem) Schwefel zersetzt.

§. 6.

Salpetersaures Nickel, $Ni(NO_3)_2$.

1. Bildung.

Nickel, Nickelhydroxydul oder -carbonat lösen sich leicht in Salpetersäure.

2. Zersetzung.

Beim Erhitzen im Reagenzrohr wird das Salz zunächst unter Wasserverlust gelb und hinterlässt schliesslich schwarzgraues Nickeloxyd.

§. 7.

Schwefelsaures Nickel, $NiSO_4$.

1. Bildung.

Durch Auflösen von metallischem Nickel oder Nickelcarbonat in verdünnter Schwefelsäure; bei Anwendung von Nickel muss die Säure erhitzt werden.

2. Verhalten in der Hitze.

Beim gelinden Glühen im nach vorn geneigten Reagenzrohr entlässt Nickelsulfat (welches zweckmässig zuvor grob gepulvert wurde) Wasserdampf und es hinterbleibt wasserfreies Sulfat als gelbe Masse.

§. 8.

Basisch kohlensaures Nickel.

Nickelsalzlösungen liefern mit normalem oder saurem Natriumcarbonat stets basische Nickelcarbonate als hellgrüne Niederschläge. (Das mit Soda erhaltene, bei 100° getrocknete Carbonat besitzt die Zusammensetzung $2NiCO_3 + 3NiO + 5H_2O$.) Ammoniakhaltiges kohlensaures Ammonium löst den Niederschlag, wenn kein überschüssiges Alkalicarbonat zugegen ist, zu einer schön blauen Flüssigkeit.

§. 9.

Reactionen der Nickeloxydulsalze.

Natronlauge erzeugt in Nickellösungen einen hellgrünen, in überschüssiger Lauge unlöslichen Niederschlag von Nickelhydroxydul.

Ammoniak veranlasst bei geringem Zusatz zu neutralen und von Ammoniumsalz freien Nickellösungen einen schwachen grünen Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak zu einer violettblauen Flüssigkeit löst.

Schwefelwasserstoff fällt angesäuerte Nickellösungen nicht.

Schwefelammonium bewirkt einen schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Nickelsulfür, welcher in Schwefelammonium ein wenig löslich ist (die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist häufig braun gefärbt). Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzen das Nickelsulfür nur schwierig, Königswasser löst dasselbe beim Erhitzen auf.

Salpetrigsaures Kalium fällt eine mit Essigsäure versetzte Nickellösung nicht. (Unterschied von Kobalt.)

Cyankalium veranlasst die Fällung von gelbgrünem Nickelcyanür, welches von überschüssigem Cyankalium zu einer bräunlichen, ein Doppelcyanür enthaltenden Flüssigkeit gelöst wird; Salzsäure scheidet hieraus Nickelcyanür ab, auch wenn die Flüssigkeit zuvor nach Zusatz einiger Salzsäuretropfen gekocht worden war (Unterschied von Kobalt).

§. 10.

Nickeloxyd, Ni_2O_3.

1. Bildungsweisen.

a. Aus kohlensaurem Nickel.

Durch schwaches Erhitzen von (basischem) Nickelcarbonat bei freiem Luftzutritt z. B. auf einem Platin- oder Eisenblech findet Oxydation des zunächst entstehenden Nickeloxyduls statt und es hinterbleibt schwarzes Nickeloxyd.

b. Aus salpetersaurem Nickel

lässt sich ebenfalls durch Erhitzen Nickeloxyd gewinnen. Das Salz erhitze man in einem mit der Mündung etwas abwärts geneigten, trocknen Reagenzrohr nicht ganz bis zum Glühen. Es tritt zunächst Wasser aus, dann entweichen rothe Dämpfe und es hinterbleibt das Oxyd als eine grauschwarze, zusammengebackene Masse.

c. Aus Nickelsalzen und Chlorkalklösung.

Man erhält wasserhaltiges Oxyd, $Ni_2(OH)_6$, als braunschwarzes Pulver, wenn eine Lösung von salpetersaurem Nickel mit Chlorkalklösung oder einer mit Natronlauge vermischten Chlornatronlösung versetzt wird.

2. Verhalten zu Salzsäure.

Nickeloxyd resp. -hydroxyd löst sich beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure unter Chlorentwickelung (durch blaues Lackmuspapier nachweisbar) zu Nickelchlorür.

Mangan.

§. 1.

Manganoxydul, MnO.

1. Bildungsweise.

Gefälltes und getrocknetes kohlensaures Mangan geht beim Erhitzen in einer von Wasserstoffgas durchströmten Verbrennungsröhre über der nichtleuchtenden Schnittbrennerflamme in graugrünes Manganoxydul über, während Kohlensäure-Anhydrid entweicht. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten. (Fig. 279, S. 573.)

2. Oxydation an der Luft.

Das frisch bereitete Manganoxydul wird auf einer Metallplatte (Platin oder Eisen) über der Gasflamme erhitzt; unter schwachem Erglühen findet die Umwandlung in braunes Oxyduloxyd statt.

§. 2.

Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$.

Bildung.

Auf Zusatz von Natronlauge zu der Lösung eines Manganoxydulsalzes entsteht ein flockiger, weisser Niederschlag von Manganhydroxydul, welcher (auch unter der Flüssigkeit) bald in Folge von Oxydation zu Manganhydroxyd braun wird. Durch Eingiessen des Niederschlags sammt Flüssigkeit in einen grossen Kolben und Umschwenken darin kann die Oxydation beschleunigt werden, so dass schon nach einer Viertelstunde der Kolbeninhalt braunschwarz erscheint.

Ammoniak fällt aus Manganlösungen nur einen Theil des Mangans als Hydroxydul, das übrige Mangan bildet mit dem entstandenen Ammoniumsalz eine durch Ammoniak nicht zerlegbare Doppelverbindung. Das überschüssiges Ammoniak enthaltende Filtrat scheidet daher mit Natronlauge noch weiter Manganhydroxydul ab.

Manganhydroxydul ist leicht löslich in verdünnten Säuren.

§. 3.

Manganchlorür, $MnCl_2$.

Bildungs- und Gewinnungsweise.

Beim Auflösen von kohlensaurem Mangan in verdünnter Salzsäure oder irgend einem Oxyd des Mangans in kochender concentrirter Salzsäure entsteht Manganchlorür. Höhere Oxyde als das Oxydul entwickeln gleichzeitig Chlorgas.

Die Gewinnung eisenfreien Manganchlorürs aus den Rückständen der Chlorbereitung kann auf verschiedene Weise erfolgen; die Methode durch partielle Fällung mit Natriumcarbonat das Eisen zu entfernen, ist wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit zur Trennung der Sesquioxyde von Monoxyden wichtig genug, um in der Vorlesung ausgeführt zu werden.

Jene Methode beruht auf der Fällbarkeit einer Eisenlösung durch kohlensaures Mangan. Um diese Reaction zu zeigen, erhitzt man eine verdünnte Eisenchloridlösung mit etwas überschüssigem Mangancarbonat zum Kochen. Die Flüssigkeit entfärbt sich, während ein brauner, sich bald absetzender Niederschlag von Eisenhydroxyd entsteht. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen oder abfiltrirt und mit Schwefelammonium versetzt; es entsteht nun ein fleischrother Niederschlag, wodurch bewiesen ist, dass Mangan sich an Stelle des Eisens in die Lösung begeben hat.

Zur Ausführung der partiellen Fällung selbst erhitzt man eine mit etwas Eisenchlorid gelb gefärbte Manganchlorürlösung, von welcher eine Probe mit Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag erzeugte, und fügt vorsichtig zu der siedenden Flüssigkeit nach und nach soviel Natriumcarbonatlösung, bis der anfangs entstandene braungelbe Niederschlag etwas weisslich geworden ist (von beigemischtem Mangancarbonat). Dann wird filtrirt und die farblose oder schwach röthliche Flüssigkeit mit Schwefelammonium geprüft.

§. 4.

Mangansulfür, MnS.

Bildung.

Das wasserhaltige Sulfür entsteht auf Zusatz von Alkalisulfid oder Schwefelammonium zu der Lösung irgend eines Manganoxydulsalzes. Um die charakteristische fleischrothe Farbe des Niederschlags rein

zu erhalten, darf kein stark gelb gefärbtes Schwefelammonium verwendet werden. (Ueber Herstellung farblosen Schwefelammoniums aus gelb gewordenem siehe S. 304, §. 9, β.)

§. 5.

Salpetersaures und schwefelsaures Manganoxydul, $Mn(NO_3)_2$ und $MnSO_4$,

entstehen beim Auflösen des Carbonats in den betreffenden verdünnten Säuren. Aus Braunstein werden die Salze am besten dadurch erhalten, dass man concentrirte Säuren anwendet und leicht oxydirbare organische Stoffe zufügt. So findet bei Zusatz von Oxalsäure zu einem Gemisch aus fein gepulvertem Braunstein und concentrirter Schwefelsäure alsbald eine stürmische Kohlensäureentwickelung statt, während schwefelsaures Manganoxydul gebildet wird. Der Versuch ist in einem geräumigen Kolben auszuführen, welcher mit einem Sicherheitsrohr und einer das Gas in Kalkwasser leitenden Glasröhre versehen ist.

§. 6.

Reactionen der Manganoxydulsalze.

Natronlauge fällt aus Manganoxydullösungen weisses Manganhydroxydul, welches an der Luft durch Oxydation rasch braun und schliesslich braunschwarz wird.

Ammoniak bewirkt denselben Niederschlag in Manganlösungen, welche frei von Ammoniumsalzen und ungebundener Säure sind. War eine genügende Menge Salmiak zuvor zugefügt worden, so findet durch Ammoniak keine Fällung statt.

Schwefelwasserstoff fällt angesäuerte Manganlösungen nicht.

Schwefelammonium bewirkt die Ausscheidung fleischfarbenen wasserhaltigen Mangansulfürs. Dasselbe löst sich nicht in überschüssigem Ammoniumsulfid, aber leicht in Salzsäure.

Löthrohrreactionen. Der Borax- oder Phosphorsalzperle ertheilen in der Oxydationsflamme alle Manganverbindungen eine violettrothe bis schwarze Farbe. Soda auf Platinblech oder am Platindraht mit einer höchst geringen Menge einer Manganverbindung in der Oxydationsflamme geschmolzen nimmt durch entstehendes Natriummanganat eine blaugrüne Farbe an.

§. 7.

Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4.

1. Bildungsweisen.

a. Niederere Oxyde des Mangans gehen beim Glühen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Oxyduloxyd über, so z. B. das Manganoxydul, ebenso das Carbonat, welches beim Erhitzen zunächst Oxydul liefert. Man erhitze etwas des bräunlich weissen Mangancarbonats, welches auf einem Metallblech ausgebreitet ist, über der Gasflamme. Alsbald geht das Carbonat in Oxyduloxyd über. Dasselbe erscheint in der Hitze sammetschwarz, beim Erkalten zeigt es eine braune Farbe.

Diese Farbenwandlung ist charakteristisch für das Oxyduloxyd und lässt sich immer von Neuem durch Erhitzen bewirken.

b. Höhere Oxyde als Mn_3O_4 gehen bei starkem Glühen unter Sauerstoffabgabe in Oxyduloxyd über. Wird daher gepulverter Braunstein in einem trocknen Reagenzröhrchen zum starken Glühen erhitzt, so entweicht Sauerstoffgas, welches mittelst eines glimmenden Holzspahns nachzuweisen ist.

2. Verhalten zu Salzsäure.

Mit concentrirter Salzsäure erwärmt, entwickelt Manganoxyduloxyd Chlorgas, durch Lackmuspapier nachzuweisen.

§. 8.

Manganoxyd, Mn_2O_3.

1. Bildung.

Beim Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul in einem Porcellantiegel oder einem mit der Mündung etwas abwärts geneigten Reagenzrohr (der herabrinnenden Tropfen wegen, die das erhitzte Glas zertrümmern würden) entweichen braunrothe Dämpfe und es hinterbleibt — wenn das Erhitzen nicht bis zum starken Glühen fortgesetzt wurde — Manganoxyd als graue, metallglänzende Masse, welche beim Reiben ein schwarzes Pulver liefert.

2. Verhalten zu Säuren.

Mit concentrirter Salzsäure übergossen, löst sich Manganoxyd zu einer braunen, wohl das correspondirende Chlorid enthaltenden Flüssig-

keit, die beim Erwärmen lebhaft Chlorgas entwickelt, wie durch blaues Lackmuspapier leicht zu erkennen ist.

Mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit gelinde erwärmt entsteht eine violettrothe Lösung, die beim stärkeren Erhitzen unter Sauerstoffentwickelung zersetzt wird. Die Herstellung der rothen Lösung muss vor der Vorlesung geschehen, da die Digestion einige Zeit beansprucht.

§. 9.

Mangansuperoxyd, MnO_2.

1. Bildungsweise.

Hydrate des Superoxyds von verschiedenem Wassergehalt entstehen auf folgende Weise.

a. Manganchlorürlösung mit Chlorkalklösung versetzt scheidet sofort das Hydrat $2 MnO_2 + H_2O$ als dunkelbraunen Niederschlag aus. (Dieselbe Verbindung entsteht, wenn Chlorgas durch Wasser geleitet wird, in welchem kohlensaures Mangan suspendirt ist.)

b. Die grüne Lösung von mangansaurem Kalium geht beim Einleiten von Kohlensäure oder Kochen mit viel Wasser unter Fällung von Mangansuperoxydhydrat in Permanganat über (s. u.).

2. Zersetzungen.

a. Verhalten in der Glühhitze.

Fein gepulvertes Mangansuperoxyd entlässt beim starken Glühen (im Reagenzrohr) Sauerstoffgas, welches durch einen glimmenden Holzspahn nachzuweisen ist. Das Erhitzen ist über einer sehr kräftigen, rauschenden Gasflamme oder besser in der Gebläseflamme vorzunehmen.

b. Verhalten zu Schwefelsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, erzeugt das Superoxyd zunächst unter Sauerstoffentwickelung eine rothe Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd, welche bei stärkerem Erhitzen weiterhin Sauerstoff abgiebt und schliesslich schwefelsaures Manganoxydul enthält. Der Versuch kann in einem Reagenzrohr oder Kölbchen ausgeführt werden (siehe auch S. 42, 2).

Verhalten des Superoxyds zu Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxalsäure siehe S. 605, §. 5.

c. Mangansuperoxyd und Salzsäure.

Concentrirte Salzsäure löst Mangansuperoxyd (fein gepulverten Braunstein) in der Kälte zu einer schwarzbraunen, Mangansuperchlorid enthaltenden Flüssigkeit, welche beim Erwärmen Chlorgas entwickelt

(durch blaues Lackmuspapier nachzuweisen). Schliesslich enthält die durch Eisen gelblich gefärbte Lösung das Mangan als Chlorür, wie durch Fällung mit Natronlauge oder Natriumcarbonat nachgewiesen werden kann. (Der Niederschlag ist jedoch bei Anwesenheit von viel Eisen bräunlich gefärbt.)

§. 10.

Mangansäure, MnO_4H_2.

1. Bildungsweisen der Manganate.

a. Die Darstellung des mangansauren Kaliums lässt sich nach folgender Methode ganz gut ohne viel Zeitverlust in der Vorlesung ausführen.

In einer kleinen eisernen, mit Stiel versehenen Pfanne werden 5 g Aetzkali und 3·5 g gepulvertes chlorsaures Kalium mit etwa 10 cbcm Wasser und 4 g fein pulverisirtem Braunstein kochend über einem drei- oder vierfachen Gasbrenner zur Trockne eingedampft, was in kurzer Zeit (circa $1^1/_2$ bis 2 Minuten) geschehen ist. Mit einem eisernen Spatel muss die eintrocknende Masse gerührt werden, um Spritzen zu verhüten. Sobald das Wasser verjagt ist, nimmt der Inhalt der Pfanne in Folge von Manganatbildung schon eine grüne Farbe an; man setzt das Erhitzen indess unter Umrühren fort bis die Masse sich einige Zeit in halbgeschmolzenem Zustand befunden hat. Die Hitze darf ganz dunkle Rothgluth nicht übersteigen. (Die ganze Operation erfordert 4 bis 5 Minuten.) Zur Sicherheit kann auch eine Probe der Schmelze mit einem Glasstab herausgenommen und nach dem Erkalten in Wasser gebracht werden, welches dann sofort eine tiefgrüne Farbe annehmen muss, wenn die Reaction einigermaassen vollendet ist. Indess kommt es ja nur auf den Nachweis und nicht auf die Ausbeute des gewonnenen Manganats an. Die geschmolzene Masse lässt man erkalten (durch vorsichtiges Eintauchen der Pfanne in kaltes Wasser zu beschleunigen) und übergiesst sie erst nach dem Erkalten mit Wasser. Die vom rückständigen Braunstein abgegossene Lösung besitzt eine schwarzgrüne Farbe, die erst bei starkem Verdünnen in reines Grün übergeht, und kann direct zu den unten angegebenen Reactionen der mangansauren Salze benutzt werden.

b. Noch rascher als durch vorstehende Darstellungsmethode lässt sich die Bildung des Kaliummanganats durch folgendes, abgekürztes Verfahren darthun.

In einem trocknen Reagenzrohr wird etwas getrocknetes chlorsaures Kalium (einige Messerspitzen voll) über der Lampe geschmolzen; dann fügt man ein klein wenig trocknes Aetzkali hinzu und streut in die flüssige Masse etwas fein gepulverten Braunstein. Sofort tritt lebhafte,

oft von Feuererscheinung begleitete Reaction ein und die Schmelze nimmt eine tiefgrüne Farbe an. Man erhitzt bis das Aufschäumen zu Ende ist (kann aber auch früher aufhören) und übergiesst die Masse nach dem Erkalten mit Wasser, welchem das mangansaure Kalium dunkelgrüne Farbe ertheilt.

Auch diese Lösung kann zu nachstehenden Reactionen benutzt werden.

2. Reactionen der Manganate.

a. Uebergang in Hypermanganate.

Wird die grüne Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure versetzt, so geht ihre Farbe sofort in Roth über; ebenso, wenngleich langsamer, wenn Kohlensäure in die kalte oder besser in erwärmte Manganatlösung eingeleitet wird.

Eine stark verdünnte Lösung (von der Farbenintensität einer concentrirten Nickellösung) des mangansauren Kaliums ändert nach kurzer Zeit, alsbald aber beim Erwärmen, ihre grüne Farbe unter allmäligem Uebergang durch Blauviolett in Roth um.

Alle diese Reactionen werden durch einen grossen Gehalt der Manganatlösung an freiem Alkali erschwert, da die Farbenwandlung auf der Entziehung von Kalium und Zersetzung der in Folge dessen entstandenen freien Mangansäure beruht. Hierbei bildet sich neben Uebermangansäure auch Mangansuperoxydhydrat, dessen Menge jedoch wegen der Verdünntheit der Lösungen nur gering ist, so dass es aus der Ferne nicht gut beobachtet werden kann.

b. Einwirkung von Reductionsmitteln.

Schwefelwasserstoff entfärbt die grüne Flüssigkeit unter Abscheidung eines starken braunen Niederschlags.

Schweflige Säure färbt zuerst roth und bleicht dann vollständig.

3. Ueber Rückbildung mangansaurer Salze aus Hypermanganaten siehe bei letzteren.

§. 11.

Uebermangansäure, MnO_4H.

1. Bildungsweisen.

a. Aus mangansauren Salzen durch den Einfluss von Säuren oder Wasser siehe oben.

b. Directe Entstehungsweise der Uebermangansäure[1]).

Kohlensaures Manganoxydul wird mit Chlorkalklösung zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit kocht von selbst weiter und zeigt bald eine intensiv blaurothe Farbe, die von entstandenem übermangansaurem Calcium herrührt.

2. Zersetzungen.

a. Die freie Uebermangansäure, wie solche beim Vermischen von Kaliumhypermanganat mit stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure als grünliches Oel gebildet wird, zersetzt sich langsam unter Entwickelung stark ozonisirten Sauerstoffs; tritt Temperaturerhöhung ein, so kann diese Zersetzung unter Umständen eine explosionsartige sein.

Zur Gewinnung ozonisirten Sauerstoffs (S. 60, d) benutze man daher nur kleine Quantitäten der Materialien, kühle das Gefäss mit Wasser ab, und führe das sich entwickelnde Ozon durch einen langsamen Sauerstoff- oder Luftstrom den Absorptionsgefässen etc. zu. Immerhin sollte der Versuch mit einiger Vorsicht angestellt werden, da wie ich aus sicherer Quelle weiss, explosionsartige Zersetzungen des Oxydationsgemisches sogar in offener Schale stattgefunden haben. Dass man sich reinen und nicht etwa chlorsaures Kalium enthaltenden Kaliumhypermanganats zu bedienen hat, ist selbstverständlich.

Aeusserst kräftige Oxydationswirkungen zeigt ein unmittelbar vor dem Gebrauch in offener Schale in geringer Menge zu bereitendes Gemisch feingepulverten trocknen Hypermanganats mit etwa der gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure.

Auf Holz- oder Glasunterlage befindliche Filtrirpapierblätter, auf welche einige Tropfen Aether, Alkohol oder Terpentinöl gegossen worden sind, werden mit einem zuvor in das Oxydationsgemisch getauchten Glasstab berührt; sofort tritt unter schwachem explosionsartigem Geräusch Entflammung ein.

b. Reduction der übermangansauren Salze zu Manganaten.

α. Festes Kaliumhypermanganat entwickelt beim schwachen Glühen im trocknen Reagenzrohr reichlich Sauerstoffgas, durch einen glimmenden Holzspahn nachweisbar, und als Rückstand hinterbleibt ausser Manganoxyd auch mangansaures Kalium, welches sich beim Einschütten der etwas abgekühlten Masse in Wasser mit tiefgrüner Farbe auflöst.

---

[1]) Die angebliche Bildungsweise der Uebermangansäure durch Erhitzen von salpetersaurem Manganoxydul mit Bleisuperoxyd und concentrirter Salpetersäure beruht auf einem Irrthum; die entstehende rothe Flüssigkeit, welche nicht die bläuliche Nüance der Uebermangansäure zeigt und durch Natronlauge entfärbt wird, enthält ein Manganoxyd gelöst.

β. Eine Lösung von Kaliumhypermanganat wird durch viel concentrirte Kalilauge (besonders beim Erhitzen) grün.

Verdünnte Lauge wirkt in ähnlicher Weise, wenn sie organische Stoffe enthält. Fügt man zu einer Hypermanganatlösung einige Tropfen Natronlauge und setzt dann etwas Alkohol zu, so findet sofort die Reduction zu grünem Manganat auch in der Kälte statt.

Ebenso wie Alkohol wirkt ein geringer Zusatz von unterschwefligsaurem Natrium zu der mit etwas Natronlauge vermischten Hypermanganatlösung. Augenblicklich geht die rothe Farbe der Flüssigkeit in Grün über.

c. Reduction der Hypermanganate zu Manganoxydulsalzen.

α. Sehr viele leicht oxydirbare Substanzen reduciren in saurer Lösung die Salze der Uebermangansäure zu Salzen des Manganoxyduls. So wird eine mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumhypermanganat durch salpetrigsaure Salze, z. B. Kaliumnitrit, sofort entfärbt; ferner durch schweflige Säure, durch Schwefelwasserstoff, durch Oxalsäure (beim Erwärmen), durch Zinnchlorür, Eisenchlorür etc.

β. Mit concentrirter Salzsäure versetzt giebt Kaliumhypermanganatlösung zunächst einen braunen Niederschlag (wohl von Superoxyd), welcher sich beim Umschütteln zu einer braunen, klaren Flüssigkeit löst; beim Erhitzen entfärbt sich diese vollständig unter Chlorentwickelung (durch blaues Lackmuspapier nachweisbar) und die farblose Lösung enthält nunmehr Manganchlorür, wie durch Fällung mit Natronlauge zu erkennen ist.

γ. Eisentitrirung. Die Oxydirbarkeit der Eisenoxydullösungen durch Kaliumhypermanganat dient als Grundlage einer Reihe wichtiger Titrationsmethoden und es dürfte daher geboten sein, in der Vorlesung eine solche Titration rasch auszuführen, oder wenigstens die Aufeinanderfolge der Reactionen qualitativ zu zeigen.

Vor der Vorlesung wäre zu jenem Zweck 0·2 g Klavierdraht ziemlich genau abzuwägen und — im Falle auch eine Braunsteinbestimmung z. B. ausgeführt werden soll — nochmals 1 g Eisendraht.

Von der Chamäleonlösung, die von annähernd richtiger Concentration stets im Laboratorium vorräthig sein wird, sollten für 0·2 g Eisen etwa 20 bis 30 cbcm zur Oxydation nöthig sein. Ferner wäre 0·5 g sehr fein gepulverter Braunstein im Voraus (im Wiegröhrchen) abzuwägen.

In der Vorlesung werden 0·2 g Eisendraht in einem mit Bunsen'schem Kautschukventil (s. Fig. 282, S. 584) verschlossenen Kölbchen in ziemlich concentrirter Salzsäure durch Erhitzen gelöst. (Mit verdünnter Schwefelsäure erfordert die Lösung mehr Zeit, — auf Genauigkeit kommt es ja doch nicht an.)

Dann giesst man den Kolbeninhalt in ein Becherglas, spült nach, verdünnt mit ziemlich viel Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure

bei und setzt so lange unter Umrühren Hypermanganatlösung aus einer Bürette zu, bis eben bleibende Rothfärbung der Flüssigkeit eintritt. Die verbrauchte Menge der Hypermanganatlösung, welche also 0·2 g Eisen entspricht, wird notirt.

Um die vielfache Anwendbarkeit dieser Titrirmethode ausser zur directen Eisenbestimmung auch zur Bestimmung oxydirend wirkender Körper zu zeigen, ist die Gehaltsprüfung eines Braunsteins geeignet. Zur Ausführung dieser Titration ist zunächst 1 g Eisendraht unter Luftabschluss im Ventilkölbchen in überschüssiger concentrirter Salzsäure zu lösen, dann öffnet man — nachdem die Gasflamme entfernt ist — den Kork und lässt das den Braunstein enthaltende, offene Wiegröhrchen in den etwas geneigten Kolben hereingleiten, setzt dann den Stopfen wieder auf und erhitzt gelinde bis aller Braunstein verschwunden ist. Hierauf wird der Kolbeninhalt mit viel Wasser verdünnt und in ein Becherglas gespült. Nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure titrirt man das unoxydirt gebliebene Eisen mit Hypermanganat zurück und berechnet aus der bis zur Rothfärbung der Flüssigkeit verbrauchten Hypermanganatlösung die Menge des unoxydirten und somit auch die Quantität des durch 1 g Braunstein oxydirten Eisens. Nach der Proportion 112 (Fe) : 87 (MnO_2) $= a : x$ erhält man die Menge des in 1 g Braunstein enthaltenen Superoxyds, wenn für a die durch den Braunstein oxydirte Menge Eisen eingesetzt wird.

Chrom.

§. 1.

Chromoxyd und -hydroxyd, Cr_2O_3 und $Cr_2(OH)_6$.

1. Bildungsweisen des Oxyds.

In amorphem Zustand wird es erhalten durch Glühen von Chromhydroxyd, ferner beim Erhitzen chromsaurer oder dichromsaurer Salze mit Reductionsmitteln. Als solches dient u. a. das Ammoniak.

a. Feingepulvertes Kaliumbichromat wird mit etwa gleichviel Salmiak und etwas wasserfreiem Natriumcarbonat im Reagenzrohr zum Glühen erhitzt. Während die anfangs gelbe Masse grün wird, entweichen Salmiak- und Wasserdämpfe. Nach dem Erkalten wird die Masse mit Wasser ausgelaugt, wobei grünes Chromoxyd zurückbleibt. Der Zeitersparniss halber kann man auch das noch heisse Reagenzrohr durch Eintauchen in kaltes Wasser zertrümmern; das gebildete Chromoxyd bleibt dann in letzterem suspendirt.

b. Ammoniumbichromat liefert für sich allein beim Erhitzen Chromoxyd. Kleine Stückchen des Salzes erhitze man in einer flachen Schale oder auch in einem grossen und weiten Reagenzrohr ziemlich

stark. Unter Erglühen findet die Zersetzung statt; das gebildete Chromoxyd erhält durch die entweichenden Gase (Stickstoff und Wasserdampf) eine sehr lockere Beschaffenheit und bildet eine dem grünen Thee ähnliche, aufgeblähte Masse, welche ein weit grösseres Volumen einnimmt, als das Ammoniumbichromat beanspruchte.

2. Bildungsweisen des Chromhydroxyds, $Cr_2(OH)_6$.

Die Lösung eines Chromoxydsalzes (kalt oder in der Siedhitze bereitet) giebt mit Ammoniak einen bläulichgrünen Niederschlag von Chromhydroxyd, welcher sich bei der Digestion mit überschüssigem Ammoniak theilweise zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit auflöst; die Farbe der Lösung tritt erst nach dem Absetzen resp. Abfiltriren des ungelösten Hydroxyds deutlich hervor.

Kali- und Natronlauge fällen aus Chromoxydsalzen einen alkalihaltigen grünen Niederschlag, der sich in kalter überschüssiger Lauge sehr leicht zu einer klaren grüngefärbten Flüssigkeit auflöst. Wird diese Lösung zum Sieden erhitzt, so erfolgt wieder Ausfällung des gelösten Chromoxyds als grüner Niederschlag, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit nicht wieder löst.

3. Chromhydroxyd

ist leicht löslich in Säuren, (stark erhitzt gewesenes) Chromoxyd löst sich dagegen schwierig oder gar nicht.

§. 2.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6.

1. Bildungsweise des wasserfreien Chlorids.

Dasselbe wird erhalten, wenn ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrom stark geglüht werden. Diese Operation kann während der Vorlesung in einer schwer schmelzbaren Verbrennungs- oder Kugelröhre ausgeführt werden, in welcher man ein Gemenge von etwa gleichen Theilen wasserfreiem Chromoxyd und feinem Holzkohlenpulver durch einige rauschende Gasflammen möglichst stark erhitzt und einen getrockneten Chlorstrom durch die Röhre leitet. Sehr bald bedeckt sich die Oberfläche des Röhreninhalts mit prächtig violetten Krystallschuppen.

2. Reduction des Chlorids zu Chlorür.

Durch Erhitzen in luftfreiem Wasserstoff geht das violette Chlorid unter Bildung von Salzsäuredämpfen in weisses Chromchlorür, $CrCl_2$, über. Die Operation ist in einer Verbrennungsröhre, welche durch eine blaue Schnittbrennerflamme erhitzt wird, vorzunehmen. Das Wasserstoff-

gas sollte durch alkalische Pyrogallussäurelösung von Sauerstoff befreit und durch Schwefelsäure etc. sorgfältig getrocknet sein. Anfangs ist schwach zu erwärmen bis jede Feuchtigkeit aus dem Chlorid entfernt ist, dann soll die Hitze ganz dunkle Rothgluth kaum erreichen. Die entweichenden Salzsäuredämpfe sind durch blaues Lackmuspapier als solche zu charakterisiren. Zunächst nimmt das Chromchlorid in Folge der Hitze eine schwarze Farbe an und wird dann allmälig weiss, meist mit einem Stich ins Grünliche. In Wasser geschüttet, liefert es eine alsbald grün werdende Lösung, während Chromchlorid gar nicht löslich ist.

3. Wasserhaltiges Chromchlorid

entsteht beim Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure; ferner wenn die Lösung von Chromsäure oder Kaliumbichromat mit Salzsäure und einem Reductionsmittel, z. B. Alkohol, erhitzt wird.

Chromchloridlösung wird durch Kochen mit überschüssigem Zinkstaub bei Luftabschluss zu einer himmelblauen, ein Chromchlorür enthaltenden Lösung reducirt. Die vor der Vorlesung zu beginnende Operation ist in einer Spritzflasche auszuführen, deren Glasröhren aussen durch Kautschukröhren und Quetschhähne geschlossen werden, sobald die Reduction vollendet ist. Die über dem Zinkniederschlag befindliche blaue Flüssigkeit wird erst im Moment des Gebrauchs durch die eine (nicht zu tief eintauchende) Röhre herausgespritzt. Die Chlorürlösung oxydirt sich sehr rasch an der Luft, bleicht Indigolösung und schlägt aus Kupferchloridlösung metallisches Kupfer als braunrothes Pulver nieder.

§. 3.

Schwefelsaures Chrom, $Cr_2(SO_4)_3$.

1. Bildungsweisen.

Dasselbe bildet sich beim Auflösen von Chromhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure, beim Kochen von concentrirter Schwefelsäure mit Chromsäure oder Kaliumbichromat (s. S. 43, 3.) und beim Erhitzen der letztgenannten Körper mit verdünnter Schwefelsäure und einem Reductionsmittel wie Alkohol etc.

Um reines Chromoxydsulfat zu erhalten, löst man etwas Chromsäure in etwa der dreifachen Wassermenge, fügt soviel concentrirte Schwefelsäure zu, als ungefähr der vierte Theil des Volums der Chromsäurelösung beträgt und kühlt die Mischung gut ab, welche dabei klar bleiben soll. Hierauf ist Alkohol aus einer Pipette mit feiner Spitze tropfenweise in die möglichst gut gekühlte Chromsäuremischung einfliessen zu lassen und dabei letztere zu rütteln, damit sich keine unoxydirte Alkoholschicht oben bildet. Die Flüssigkeit, welche sich stark erwärmt, nimmt eine grüne Farbe an. Findet keine, am Aufwallen der Flüssigkeit erkennbare Reaction mehr statt, so fällt man die grüne Lösung mit überschüssi-

gem absolutem Alkohol, wobei Chromsulfat als blaugrüner Krystallniederschlag sich ausscheidet.

2. Chromalaun.

a. Darstellung.

Gepulvertes Kaliumbichromat wird mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt und dann allmälig so viel Wasser zugefügt (wobei keine sehr bedeutende Erhitzung eintritt, da die Schwefelsäure schon gebunden ist), bis alles gelöst ist. Die so erhaltene Flüssigkeit wird nun langsam in Weingeist gegossen, der sich in einem durch Wasser gut abgekühlten Gefäss befindet. Es scheidet sich alsbald Alaunmehl als blaugrünes Krystallpulver aus.

b. Farbenänderung beim Erhitzen.

Eine kalt oder bei gelinder Wärme bereitete Chromalaunlösung zeigt blauviolette Farbe; wird diese Lösung aber gegen 70^{0} erwärmt, so ändert sich ihre Farbe in reines Grün. (Der in der grün gewordenen Flüssigkeit enthaltene Chromalaun ist unkrystallisirbar, erst nach wochenlangem Stehen solcher Lösung bildet sich krystallisationsfähiger, violetter Alaun zurück.)

§. 4.

Reactionen der löslichen Chromoxydsalze.

Die Lösung dieser Salze ist entweder grün oder blauviolett; im letzteren Fall ändert sich die Farbe durch Erhitzen der Flüssigkeit in Grün um.

Die Lösungen normaler Chromsalze reagiren gegen Lackmus sauer.

Natronlauge in geringer Menge zugefügt bewirkt einen blaugrünen Niederschlag von alkalihaltigem Chromhydroxyd, der sich in überschüssiger Lauge leicht zu einer tiefgrünen Flüssigkeit löst. Diese Lösung scheidet in der Siedhitze das Chromhydroxyd als grünen Niederschlag wieder ab.

Ammoniak fällt graugrünes resp. bläulichgraues Chromhydroxyd, welches sich in überschüssigem concentrirtem Ammoniak theilweise zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit löst; beim Erhitzen findet Ausscheidung sämmtlichen Chromhydroxyds statt.

In Wasser suspendirtes Baryumcarbonat fällt aus Chromchloridlösung, die frei von überschüssiger Säure sein muss, bei längerem Digeriren alles Chrom, theils als Hydroxyd, theils als basisches Salz. Die Bildung des grünen Niederschlags ist sofort zu beobachten.

Charakteristisch für Chromoxydsalze ist auch ihre leichte Ueberführbarkeit in chromsaure Salze, sowohl auf trocknem wie nassem Weg. Siehe bei Chromsäure a. f. S.

Borax- und Phosphorsalzperlen werden beim Zusammenschmelzen mit ganz wenig einer Chromverbindung schön grün gefärbt. Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor.

§. 5.

Chromdioxyd, CrO_2

(auch als Superoxyd oder chromsaures Chromoxyd bezeichnet), entsteht als brauner Niederschlag, wenn Chromhydroxyd (aus Chromalaun durch Ammoniak abgeschieden) mit wenig wässeriger Chromsäurelösung übergossen wird. Ueberschüssige Chromsäure löst den Niederschlag zu einer braunen Flüssigkeit.

Chromalaunlösung scheidet beim Erhitzen mit gelbem Kaliumchromat ebenfalls das braune Oxyd aus. Bei schwachem Erhitzen des Chromsäure-Anhydrids sowie bei jeder unvollkommenen Reduction der Chromsäure entsteht gleichfalls diese Verbindung. Wird z. B. eine Lösung von Kaliumdichromat mit etwas verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Alkohol **vorsichtig** erwärmt, so entsteht eine dunkel gelbbraune Flüssigkeit, aus welcher überschüssiges Ammoniak braunes Chromdioxyd abscheidet. War zu stark erhitzt worden oder hatte die Reaction längere Zeit gedauert, so wird die Flüssigkeit grünlichbraun und schliesslich grün; der Ammoniakniederschlag besteht dann aus grünem Chromhydroxyd.

§. 6.

Chromsäure.

1. Bildung chromsaurer Salze.

a. Auf trocknem Weg.

In einem weiten, trocknen Reagenzrohr oder Rundkölbchen wird etwas wasserfreies chlorsaures Kalium zum Schmelzen erhitzt und dann langsam trocknes Chromoxyd zugefügt; sofort tritt stürmische Reaction mit Gasentwickelung (Chlor?) ein und die Schmelze färbt sich intensiv gelb. Wird das etwas abgekühlte Gefäss durch Eintauchen in ein Becherglas mit Wasser zertrümmert, so ertheilt das sich lösende Kaliumchromat dem Wasser lebhaft gelbe Farbe.

b. Auf nassem Weg.

α. **Aus Chromoxydsalzen und Kaliumhypermanganat.**

Eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd, z. B. Chromalaunlösung, wird mit nur soviel Kaliumhypermanganatlösung vermischt, dass die Flüssigkeit dunkelroth erscheint. Erhitzt man dieselbe hierauf zum Kochen,

so findet Zersetzung statt und während sich ein brauner Manganniederschlag absetzt, nimmt die Lösung in Folge des entstandenen Kaliumchromats eine gelblichgrüne Farbe an; hierauf werden abermals einige Tropfen Hypermanganatlösung zugefügt und wiederum zum Sieden erhitzt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit rein gelb erscheint.

β. Aus Chromoxydsalzen und Chlorkalk.

Chromchloridlösung ist mit überschüssiger Natronlauge zu versetzen, so dass sich der anfangs entstandene grüne Niederschlag wieder gelöst hat; dann fügt man Chlorkalklösung zu. Hierdurch entsteht zunächst ein grünlich weisser (Chromoxyd und Kalk enthaltender) Niederschlag; beim nun folgenden Erhitzen der Flüssigkeit bis zum Kochen wird dieselbe rein gelb in Folge der Bildung chromsaurer Salze. Um den Kalkniederschlag zu entfernen, ist mit verdünnter Salpetersäure anzusäuern, wobei die gelbe Flüssigkeit klar und bei Säureüberschuss von Bichromat resp. freier Chromsäure röthlich gelb wird.

γ. Aus Chromoxydsalzen mittelst Brom.

Eine Lösung von Chromoxyd in Natronlauge (durch Zusatz überschüssiger Natronlauge zu einer Chromsalzlösung, z. B. Chromalaunlösung darzustellen) wird mit ein wenig Brom oder ziemlich viel Bromwasser versetzt und zum Sieden erhitzt, bis die zuvor grüne Flüssigkeit rein gelb geworden ist; nöthigenfalls fügt man noch mehr Brom hinzu.

δ. Aus Chromoxydsalzen und Bleisuperoxyd.

Eine Lösung von Chromoxyd in Natronlauge wird beim Kochen mit ausreichendem Bleisuperoxyd lebhaft gelb. Die sich rasch klärende alkalische Flüssigkeit wird abgegossen und mit Essigsäure übersättigt, wobei Chromgelb niederfällt.

2. Chromsäure-Anhydrid, CrO_3.

a. Darstellungsweisen.

α. Aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Kalte, concentrirte Lösung von Kaliumdichromat wird langsam unter Umrühren in das Anderthalbfache ihres Volums an concentrirter Schwefelsäure eingegossen. Es tritt starke Erhitzung ein und beim Abkühlen krystallisirt Chromsäure-Anhydrid in schön rothen Nadeln heraus. Der Krystallbrei wird auf einen mit Asbest verstopften Trichter gebracht und dann (am besten mit der Saugpumpe) die Flüssigkeit so viel wie möglich entfernt. Die Anhydridkrystalle sind nun auf eine unglasirte Porcellanplatte oder einen Ziegelstein auszubreiten und zur Abhaltung feuchter Luft mit einer unten eingefetteten Glasglocke zu überdecken.

Sind die Krystalle völlig trocken geworden (wozu ein bis zwei Tage nöthig sein werden), so müssen sie in ein gut zu verschliessendes, mit

Paraffin oder Talg zu dichtendes Glasgefäss gebracht werden. Das so erhaltene trockne Chromsäure-Anhydrid ist zur Ausführung der unten erwähnten Versuche genügend rein.

In der Vorlesung selbst wird man nur die Fällung der Bichromatlösung durch Schwefelsäure zeigen.

β. Aus chromsaurem Blei und Schwefelsäure.

Chromgelb wird mit ungefähr dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, wobei die Masse eine rothgelbe Farbe annimmt. Nach dem Erkalten giesst man den Gefässinhalt in Wasser; Bleisulfat scheidet sich als weisser Niederschlag rasch ab und eine rothgelbe Chromsäurelösung resultirt, welche beim Abdampfen Krystalle des Anhydrids liefern würde.

b. Verhalten des Chromsäure-Anhydrids.

α. Zersetzung beim Erhitzen.

Trocknes Chromsäure-Anhydrid wird in einem trocknen Reagenzrohr über der Gaslampe erhitzt; es entwickelt sich Sauerstoffgas, welches durch die Entflammung eines glimmenden Holzspahns zu charakterisiren ist. Im Rückstand bleibt braungrünes Chromoxyd.

β. Chromsäure-Anhydrid und Ammoniak.

In ein kleines Kölbchen bringt man etwas trocknes Chromsäure-Anhydrid und lässt durch Kalkstücke wohl getrocknetes Ammoniak in raschem Strom durch eine Glasröhre direct auf die Krystalle einwirken. Dieselben erglühen heftig und gehen in grünes Chromoxyd über. Um vom Ammoniakgeruch nicht belästigt zu werden kann man das Kölbchen in die Abzugsvorrichtung des Experimentirtisches stellen.

γ. Chromsäure-Anhydrid und Alkohol.

Wenn auf das trockne Anhydrid, welches sich in einem Schälchen befindet, etwas absoluter Alkohol (am besten aus einer als Pipette dienenden Glasröhre) tropfenweise herabfällt, so findet sofortige Entzündung des Alkohols statt, oft unter schwacher Verpuffung.

3. Chromsaure Salze (sog. neutrale), M_2CrO_4.

Bildungsweisen aus Chromoxydsalzen s. o., aus Dichromaten s. d. S. 621.

Aus dem gelben chromsauren Kalium können die Chromate vieler anderer Metalle durch Umsetzung erhalten werden.

So das chromsaure Baryum durch Zusatz von gelbem Kaliumchromat zu Chlorbaryumlösung. Es bildet ein hellgelbes, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver.

a. Chromsaures Blei.

α. Chromgelb, $PbCrO_4$.

aa. Darstellung aus löslichen Bleisalzen. Beim Vermischen der Lösung von salpetersaurem oder essigsaurem Blei mit der Lösung von Kaliumchromat oder -dichromat scheidet sich normales chromsaures Blei, $PbCrO_4$, als schön gelber Niederschlag ab. Derselbe wird von concentrirter Salpetersäure und auch von Natronlauge beim Erwärmen gelöst; im letzteren Fall entsteht chromsaures Natrium und Bleioxyd-Natron (Natriumplumbat).

bb. Aus Bleisulfat. Schwefelsaures Blei in Wasser suspendirt geht beim Erwärmen mit der Lösung des gelben chromsauren Kaliums in Chromgelb über. Nach dem Abgiessen der noch gelben Flüssigkeit von dem sich rasch absetzenden Niederschlag und nach Zusatz von viel Wasser ist die eingetretene Gelbfärbung des vorher weissen Niederschlags gut zu beobachten.

cc. Aus Chromoxydverbindungen kann direct Chromgelb erzeugt werden.

Auf nassem Wege. Die Lösung von Chromhydroxyd in Natron, z. B. eine mit überschüssiger Natronlauge versetzte Chromalaunlösung, nimmt beim Erwärmen mit etwas Bleisuperoxyd (man nehme nicht allzu wenig) eine rein gelbe Farbe an. Die vom überschüssigen Bleisuperoxyd (welches sich rasch absetzt) durch Abgiessen getrennte, gelbe Flüssigkeit enthält Chromsäure und Blei in alkalischer Lösung; durch Uebersättigung mit Essigsäure scheidet sich dann Chromgelb aus.

Auf trocknem Wege. Wird gepulvertes und gut getrocknetes salpetersaures Blei mit einem etwa gleichen Volumen Chromoxyd vermischt und das Gemenge in einem weiten Reagenzrohr durch die Gasflamme erhitzt, so tritt lebhafte Gasentwickelung ein und es hinterbleibt eine braunrothe geschmolzene Masse, welche beim Erkalten eine hellere, gelbrothe Farbe annimmt und zum grössten Theil aus geschmolzen gewesenem (und darum bräunlich gefärbtem) Bleichromat besteht.

dd. Eigenschaften des normalen Bleichromats.

Farbenänderung beim Erhitzen. Trocknes Chromgelb im Reagenzrohr erhitzt, ändert seine Farbe in Rothbraun (bei zu starker Hitze würde es schmelzen und langsam Sauerstoffgas entwickeln), nimmt aber beim Erkalten die gelbe Farbe wieder an.

Verhalten zu Säuren. Ziemlich concentrirte Salpetersäure löst die Chromate des Bleies beim Erwärmen auf; die Lösung ist der Chromsäure wegen rothgelb gefärbt.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt Bleichromat beim Erwärmen, s. S. 617, 2, β.

Concentrirte Salzsäure entwickelt beim Erhitzen mit chromsaurem Blei Chlorgas (durch die Entfärbung blauen Lackmuspapiers

nachzuweisen) und scheidet Chlorblei ab, während die Flüssigkeit durch gebildetes Chromchlorid sich grün färbt.

Verhalten zu Alkalilaugen. Kali- und Natronlauge lösen Chromgelb beim Erwärmen ziemlich leicht; die gelbe Flüssigkeit enthält Alkalichromat und Bleioxyd-Natron (Natriumplumbat). Wird diese alkalische Lösung mit Essigsäure übersättigt, so fällt chromsaures Blei wiederum nieder.

β. Chromroth. Basisches Bleichromat, $PbCrO_4 + PbO$.

Darstellung.

aa. Chromgelb wird mit verdünnter Kali- oder Natronlauge erwärmt. Der Niederschlag nimmt eine schön ziegelrothe Farbe an, während die über ihm stehende Flüssigkeit in Folge ihres Gehalts an Alkalichromat gelb erscheint. Ist die Lauge zu concentrirt, so werden auch beträchtliche Mengen von Blei aufgelöst (durch Essigsäure als Bleichromat zu fällen).

bb. Wenn Bleiweiss mit der Lösung gelben Kaliumchromats einige Augenblicke gekocht wird, so geht es in ein basisches Bleichromat von orangerother Farbe über.

cc. Das schönste zinnoberrothe Bleichromat wird durch Erhitzen des Chromgelbes mit geschmolzenem Salpeter erhalten.

In einem trocknen Reagenzrohr erhitzt man Salpeter zum Schmelzen und trägt Chromgelb in kleinen Portionen ein. Die Masse wird sofort roth und schliesslich schwarz, da das basische Bleichromat bei hoher Temperatur diese Farbe besitzt. Man setzt das Erhitzen auf schwache Rothgluht einige Augenblicke fort (zu frühes Aufhören liefert nur ein Chromorange), ohne aber die Hitze zu hoch werden zu lassen, da sonst das Product eine braunrothe Farbe zeigen würde. Nach kurzem Abkühlen wird die noch heisse Röhre in ein Becherglas mit kaltem Wasser getaucht und dadurch zertrümmert. Die Schmelze löst sich theilweise im Wasser auf und in demselben bleibt ein schönes Chromroth suspendirt.

dd. Das Verhalten des Chromroths und Chromoranges zu Reagentien ist im Allgemeinen dasselbe wie das des Chromgelbs. Charakteristisch für jene basischen Chromate ist das Verhalten zu verdünnter Salpetersäure, welche Blei entzieht und hierdurch das Chromroth sofort wieder in Chromgelb verwandelt, also eine der Ueberführung des normalen Chromats in basisches durch Behandlung mit Natronlauge direct entgegengesetzte Reaction.

b. Chromsaures Zink.

Basische Salze von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Wassergehalt werden beim Vermischen von Zinksulfatlösung mit der Lösung gelben Kaliumchromats als hellgelbe Niederschläge erhalten. Die Farbe wird am schönsten, wenn man das Kaliumchromat zu der kochenden Zinkvitriollösung giesst. Der gelbe Niederschlag ist anfangs gallertartig.

Kaliumdichromat fällt Zinksalze nicht.

c. Chromsaures Quecksilberoxydul.

Das basische Salz, $3\,Hg_2CrO_4 + Hg_2O$, entsteht als gelbrother Niederschlag, wenn die Lösungen von Quecksilberoxydulnitrat und Kaliumchromat gemischt werden.

d. Chromsaures Quecksilberoxyd.

Es sind zahlreiche basische Chromate des Quecksilberoxyds bekannt. Das Salz, $HgCrO_4 + 2\,HgO$, entsteht, wenn die Lösung von Quecksilberoxydnitrat in eine Lösung von Kaliumdichromat gegossen und die Flüssigkeit erwärmt wird. Der anfangs gelbe Niederschlag nimmt rasch eine schön rothe Farbe an.

Besonderes Interesse bietet das Quecksilbersulfuretochromat, $HgS(HgCrO_4)_2$, weil dasselbe die zu einem Verbrennungsprocess nöthigen Bestandtheile, einen brennbaren Körper (HgS) und einen leicht Sauerstoff abgebenden ($HgCrO_4$) enthält (wenn dieser Ausdruck gestattet ist) und durch Erhitzung oder Reibung sehr heftig explodirt.

Die Darstellung dieser Verbindung muss des Trocknens wegen einige Stunden vor der Vorlesung begonnen werden. Einerseits wird Quecksilbersulfid durch Fällung von Quecksilberchloridlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium dargestellt und durch mehrmaliges Decantiren ausgewaschen; andererseits fällt man Quecksilberchloridlösung mit Natronlauge, wäscht das gelbe Oxyd ebenfalls durch Decantation mehrmals aus und erwärmt es dann mit Chromsäurelösung. Die so erhaltene rothe, chromsaures Quecksilberoxyd enthaltende Flüssigkeit wird nun zu dem noch feuchten Quecksilbersulfid gegossen, wobei der Niederschlag seine schwarze Farbe alsbald in Gelb umändert. Man lässt so lange digeriren bis die Farbe gleichmässig geworden ist und bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ein wenig aus (nicht zu lange) und trocknet dann das Product sammt dem Filter durch Pressen zwischen Fliesspapier und schliesslich auf einer porösen Thon- oder Gypsplatte. Nach einigen Stunden ist das Product explosionsfähig. Eine kleine Messerspitze voll in einem Metalllöffel in der Gasflamme erhitzt explodirt mit lautem Knall; in dem Löffel bleibt etwas grünes Chromoxyd zurück.

e. Chromsaures Silber.

Wird dichromsaures Silber (s. u.) mit viel Wasser zum Kochen erhitzt, so geht es unter Chromsäureverlust in dunkelgrünes, krystallinisches chromsaures Silber, Ag_2CrO_4, über.

4. Dichromsaure Salze, $M_2Cr_2O_7$.

a. Bildung. Die Lösung des gelben chromsauren Kaliums ändert auf Zusatz von verdünnter Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure sofort ihre Farbe in Gelbroth und enthält dann Kaliumdichromat.

b. Ueberführung in chromsaure Salze. Auf Zusatz von Alkalien oder Ammoniak werden die Dichromate in Chromate überführt.

Viele Metallsalzlösungen geben mit Kaliumdichromat dieselben normalen Chromate wie mit dem gelben chromsauren Kalium, so z. B. die Bleisalze.

c. Dichromsaures Ammonium, $NH_4Cr_2O_7$, aus Ammoniak und Chromsäure zu erhalten, besitzt die Eigenthümlichkeit beim Erhitzen zu Chromoxyd zu verglimmen (s. S. 612, 1, b.).

Dichromsaures Silber, $Ag_2Cr_2O_7$, fällt als rother Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Kaliumdichromat in Silbernitratlösung gegossen wird. Durch Auskochen mit Wasser geht die Verbindung in dunkelgrünes Silberchromat, Ag_2CrO_4, über (s. o.).

§. 7.

Reactionen der Chromsäure und ihrer Salze.

Reductionsmittel wie Alkohol, schweflige Säure, metallisches Zink etc. überführen die mit einer Säure (verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure) versetzte Lösung eines chromsauren Salzes in grünes Chromoxydsalz. Schwefelwasserstoff wirkt ebenso, gleichzeitig scheidet sich aus ihm Schwefel ab. Erwärmen befördert diese Reactionen.

Schwefelammonium im Ueberschuss zugefügt, schlägt zunächst grünlich braunes chromsaures Chromoxyd nieder; beim Kochen geht der Niederschlag in grünes Chromhydroxyd über, welches mit ausgeschiedenem Schwefel vermischt ist.

Essigsaures Blei liefert einen intensiv gelben Niederschlag von Bleichromat, der in Essigsäure unlöslich, in verdünnter kalter Salpetersäure aber schwerlöslich ist.

Salpetersaures Silber bewirkt einen dunkelrothen, in Salpetersäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Mit Aether überschichtete, sehr verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung wird auf Zusatz einer stark verdünnten Chromsäure- oder Chromatlösung tiefblau; beim gelinden Schütteln nimmt der Aether den blauen Körper (vielleicht eine Ueberchromsäure) auf, während die Flüssigkeit entfärbt wird.

Guajaktinktur (1 Thl. Harz in 100 Thln. schwachem Weingeist gelöst) erzeugt in der mit Schwefelsäure leicht angesäuerten Lösung der chromsauren Salze intensive Blaufärbung.

In Wasser lösliche chromsaure Salze unterscheiden sich von den dichromsauren durch ihre rein gelbe Farbe und die Eigenschaft durch Zusatz einer Säure in gelbrothe Dichromate überzugehen; ferner liefern die chromsauren Alkalien mit Zinksulfatlösung einen gelben Niederschlag, was bei den dichromsauren Salzen nicht der Fall ist.

§. 8.

Chromylchlorid (Chlorid der Chromsäure), CrO_2Cl_2.

1. Darstellung.

Vor der Vorlesung sind 10 Thle verknistertes Kochsalz mit 17 Thln. gelbem Kaliumchromat in einem Porcellan- oder Thontiegel zusammenzuschmelzen. Von der erstarrten Masse werden einige haselnussgrosse Stücke in eine mit abgekühlter Vorlage versehene geräumige Retorte gebracht und durch die später mit Glasstopfen zu verschliessende Tubulatur mit etwa 30 Thln. rauchender Schwefelsäure übergossen. Sofort beginnt unter Aufschäumen des Retorteninhalts die Reaction und dichter dunkelrother Dampf erfüllt den Apparat. Lässt die Entwickelung nach, so ist die Retorte schwach zu erwärmen. In der Vorlage sammelt sich das Chromylchlorid als eine blutrothe Flüssigkeit. Dieselbe stösst an der Luft Dämpfe aus, welche für die Respirationsorgane höchst lästig sind und das Experimentiren mit Chromylchlorid sehr beschwerlich machen.

Besitzt man nicht schon vor der Vorlesung bereitetes Chromylchlorid, so wechselt man am besten rasch die Vorlage, sobad sich einige Tropfen des Destillats angesammelt haben, und zeigt durch Eingiessen von Wasser oder Ammoniaklösung das Zerfallen des Körpers in durch Bleiacetat nachweisbare Chromsäure und in Salzsäure.

Chromylchlorid zersetzt sich mit Ammoniakgas unter äusserst heftiger, von Feuererscheinung begleiteter Reaction, entzündet absoluten Alkohol und Terpentinöl, aber die Ausführung dieser Reactionen dürfte wegen der nicht zu vermeidenden Dämpfe, welche die Lungen in hohem Grade angreifen, wohl besser zu unterlassen sein.

Wird der Dampf mit Wasserstoff gemischt und durch eine erhitzte Röhre geleitet, so findet Reduction des Chromylchlorids statt unter Abscheidung grünen Chromoxyds. Mitunter ist demselben auch das braune Oxyd beigemengt. Wasserstoffgas, welches mit Chromylchloriddampf beladen ist, brennt mit heller weisser Flamme, welche einen aus Chromoxyd bestehenden Russ absetzt. Siehe hierüber S. 425, *α*.

Uran.

§. 1.

Uranoxydul und -hydroxydul, UO_2 und $U(OH)_4$.

1. Bildungsweise des Uranoxyduls.

Durch Glühen höherer Oxyde in Wasserstoffgas. Einige Messerspitzen voll Uranoxyduloxyd, U_3O_8, oder Uranoxyd, UO_3, werden in einer

Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glas oder in einer dünnwandigen Verbrennungsröhre etwas ausgebreitet, worauf man einen durch Schwefelsäure getrockneten Wasserstoffstrom über das Oxyd leitet. Ist alle Luft ausgetrieben, so wird die Uranverbindung langsam von der stromauf gelegenen Seite her erhitzt, damit etwa vorhandene Feuchtigkeit völlig entfernt wird, ohne der Röhre Schaden zu thun. Die schwärzlich grüne Farbe des Oxyduloxyds oder die gelbe des Oxyds geht alsbald unter Wasserdampfentwickelung in Schwarz über, wobei manchmal (je nach Art des Erhitzens) lebhafte Glüherscheinung zu beobachten ist. Das schwarze Oxydul lässt man im Wasserstoffstrom erkalten.

2. Eigenschaften.

An der Luft auf einem Platinblech stark erhitzt, geht es unter schwachem Aufglimmen (nicht sichtbar wenn das Oxydul durch zu starkes Erhitzen im Wasserstoff dicht geworden war) in das dunkelgrün gefärbte Oxyduloxyd über.

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, löst sich Uranoxydul, wenngleich etwas schwierig. Wird die erkaltete Flüssigkeit in Wasser gegossen und dann abfiltrirt, so resultirt eine grüne Lösung des schwefelsauren Uranoxyduls.

3. Uranhydroxydul

scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung eines Oxydulsalzes als brauner flockiger Niederschlag aus. Diese Reaction eignet sich dazu, die auf dem angegebenen Wege erhaltene Oxydulsulfatlösung als solche zu charakterisiren.

§. 2.

Uranoxyduloxyd, U_3O_8,

entsteht beim Glühen von Uranoxydul an der Luft, s. o.; ferner beim Glühen von Ammoniumuranat. Schwärzlich grünes Pulver.

§. 3.

Uranoxyd, UO_3,

bildet sich beim Erhitzen des salpetersauren Uranyls auf 250°.

Das Erhitzen des Salzes kann in einem wagerecht (mit der Zange) gehaltenen Reagenzrohr geschehen und wird so lange fortgesetzt bis keine Dämpfe mehr entweichen. Es hinterbleibt wasserhaltiges Uranoxyd als bräunlich gelber Rückstand.

In völlig wasserfreiem Zustand erhält man das Uranoxyd als gelbrothe Masse, wenn kohlensaures Uranylammonium auf circa 300° erhitzt

wird. Diese Reaction kann durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes im Reagenzröhrchen ausgeführt werden. Die gelbe Masse nimmt unter Ammoniakaustritt eine gelbrothe Farbe an; bei zu starkem Erhitzen wird das Product braun.

§. 4.

Uranylsulfid, UO_2S,

ist der schwarzbraune Niederschlag, welchen Schwefelammonium in Uranylsalzlösungen erzeugt. Lässt man diesen Niederschlag mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelammonium einige Tage in Berührung, so geht er in eine dunkelrothe, krystallinische Modification über. Manchmal ist schon bis zum anderen Tag die Umwandlung erfolgt. Das in der Kälte gefällte Uranylsulfid löst sich in kohlensaurem Ammonium leicht auf.

§. 5.

Salpetersaures Uranyl, $(UO_2)(NO_3)_2$.

Uranoxydul oder -oxyduloxyd lösen sich beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe zu einer gelben, Uranylnitrat enthaltenden Flüssigkeit.

Das Verhalten des Salzes in der Hitze siehe o. §. 3.

§. 6.

Phosphorsaures Uranyl.

Das einfach saure Salz, $(UO_2)HPO_4 + 3H_2O$, scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Uranylnitrat mit gewöhnlichem Natriumphosphat, Na_2HPO_4, vermischt wird.

4 Mol. Wasser besitzt der gelbe, krystallinische Niederschlag, welcher aus essigsaurem Uranyl und wenig Phosphorsäurelösung entsteht. Bei Zusatz überschüssiger Phosphorsäure löst sich der entstandene Niederschlag zu einer gelben, zweifach saures Salz enthaltenden Flüssigkeit.

Das einfach saure Phosphat ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, aber leicht löslich in Mineralsäuren.

§. 7.

Uranate.

Kaliumuranat, $K_2U_2O_7 + 3H_2O$, fällt beim Vermischen einer Uranylsalzlösung mit Kalilauge als gelber Niederschlag aus. Beim Glühen wird die Verbindung wasserfrei.

Natriumuranat, $Na_2U_2O_7 + 6H_2O$ (Urangelb), bildet sich bei Anwendung von Natronlauge in analoger Weise. Es kann auch wasserfrei durch Glühen von essigsaurem Uranylnatrium und Auswaschen mit Wasser gewonnen werden.

Ammoniumuranat wird in wasserhaltigem Zustand durch Fällen einer Uranyllösung mit überschüssigem Ammoniak erhalten. Der gelbe Niederschlag ist löslich in erwärmter Lösung von kohlensaurem Ammonium, wobei ein Doppelsalz des Uranylcarbonats mit Ammoniumcarbonat entsteht.

§. 8.

Reactionen der Uranylsalze.

Alkalilaugen und Ammoniak fällen die entsprechenden Uranate als gelbe Niederschläge.

Kohlensaures Ammonium erzeugt einen gelben Niederschlag von Ammonium-Uranylcarbonat, welcher sich in überschüssigem Ammoniumcarbonat leicht auflöst.

Schwefelwasserstoff bewirkt keine Fällung.

Schwefelammonium schlägt dunkelbraunes Uranylsulfid nieder, welches — wenn es nicht durch Erhitzen zersetzt wurde — in Ammoniumcarbonatlösung leicht löslich ist.

Ferrocyankalium giebt mit Uranyllösungen einen rothbraunen Niederschlag. In sehr verdünnten Lösungen entsteht nur eine intensiv braunrothe Färbung.

Löthrohrreactionen. Borax- oder Phosphorsalzperlen werden beim Schmelzen mit Uranverbindungen in der Oxydationsflamme grünlichgelb (heiss gelb), in der Reductionsflamme grün gefärbt.

Molybdän.

§. 1.

Molybdänoxydul, MoO.

1. Bildungsweise.

Eine Lösung von molybdänsaurem Ammonium wird mit soviel verdünnter Salzsäure vermischt, dass der erst entstandene Molybdänsäureniederschlag wieder gelöst ist; dann sind einige Stückchen Zink in die Flüssigkeit zu werfen, welche alsbald blau und schliesslich fast schwarz

wird. Zu der vom Zink abgegossenen Lösung fügt man nun wenig Ammoniak [1]), wodurch Molybdänhydroxydul als schwarzer Niederschlag ausgeschieden wird, welcher beim Glühen Molybdänoxydul liefern würde.

Sublimirte Molybdänsäure geht bei der Digestion mit Zink und Salzsäure allmälig in Molybdänoxydul über, ohne sich dabei zu lösen. Die Reduction wird durch Erwärmen beschleunigt. Die Krystallnadeln nehmen alsbald prächtig violette, dann dunkelblaue Farbe und lebhaften Metallglanz an.

§. 2.

Molybdänoxyd, MoO_2.

Wenn Molybdänsäure mit Kupferschnitzeln und Salzsäure erwärmt wird, so löst sie sich unter Blaufärbung. Fügt man alsdann zu der vom Kupfer abgegossenen Lösung überschüssige Ammoniakflüssigkeit, so bleibt Molybdänhydroxyd als flockiger brauner Niederschlag zurück, während das Kupfer sich löst.

§. 3.

Molybdänsäure und ihre Salze.

1. Bildungsweise.

Molybdänglanz liefert beim Rösten an der Luft Molybdänsäure-Anhydrid. Wird gepulverter Molybdänglanz in einer von Sauerstoffgas durchströmten Verbrennungsröhre erhitzt, so erglüht er lebhaft und geht in gelbliches Molybdänsäure-Anhydrid über.

Beim Glühen von molybdänsaurem Ammonium an der Luft, z. B. auf einem dünnen Metallblech (Eisen- oder Platinblech), verwandelt sich die Masse zunächst in dunkelbraunes Oxyd, welches bei stärkerer Hitze schliesslich zu gelbem Molybdänsäure-Anhydrid wird. Mitunter sind auf der geglühten Masse durch Sublimation entstandene, farblose, spiessige Krystalle wahrzunehmen.

2. Eigenschaften.

Beim schwachen Erhitzen des Molybdänsäure-Anhydrids (im Reagenzrohr auszuführen) ändert dasselbe seine Farbe aus Weiss in Citrongelb um; beim Erkalten stellt sich die weisse Färbung wieder her.

Die gefällte (nicht geglühte) Molybdänsäure löst sich leicht in Salz- oder Salpetersäure und in Ammoniakflüssigkeit.

[1]) Bei grösserem Ammoniakzusatz würde auch Zinkhydroxyd gefällt werden.

Zink und Salzsäure reducirt gelöste Molybdänsäure zunächst zu blauen Oxyden, dann zu schwarzem Oxydul. Siehe auch §. 1.

Seide kann durch auf der Faser gebildetes Molybdänblau dauernd gefärbt werden. Zu diesem Zweck tränkt man die Seide mit ziemlich concentrirter Lösung von Ammoniummolybdat, lässt abtropfen, taucht in warme, verdünnte Salzsäure und hierauf ohne abzuwaschen in Zinnchlorürlösung. Je nach der Concentration der Flüssigkeiten färbt sich die Seide dunkelblau, graublau oder schwarz; die Farbe kann durch Auswaschen nicht entfernt werden und widersteht vielen Agentien.

Reaction mit Phosphorsäure. Wird die Lösung des gewöhnlichen Ammoniummolybdats (heptamolybdänsaures Ammonium, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$) mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure versetzt, so dass die zunächst ausgeschiedene Molybdänsäure wieder gelöst ist, und man fügt dann eine geringe Menge einer Phosphorsäure oder ein Phosphat enthaltenden Flüssigkeit zu, so tritt Gelbfärbung ein und beim Erhitzen bildet sich ein lebhaft gelb gefärbter Niederschlag, welcher sämmtliche Phosphorsäure enthält.

§. 4.

Molybdäntrisulfid, MoS_3,

bildet sich, wenn Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss zu einer angesäuerten Lösung von Ammoniummolybdat gefügt wird. Bei geringem Zusatz von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit blaugrün. Ist keine Säure angewandt worden, so wird die Flüssigkeit nur gelb gefärbt, beim nachherigen Säurezusatz scheidet sich aber das Sulfid als dunkelbrauner Niederschlag aus.

Das Molybdänsulfid ist leicht löslich in Ammoniumsulfid und Alkalisulfiden.

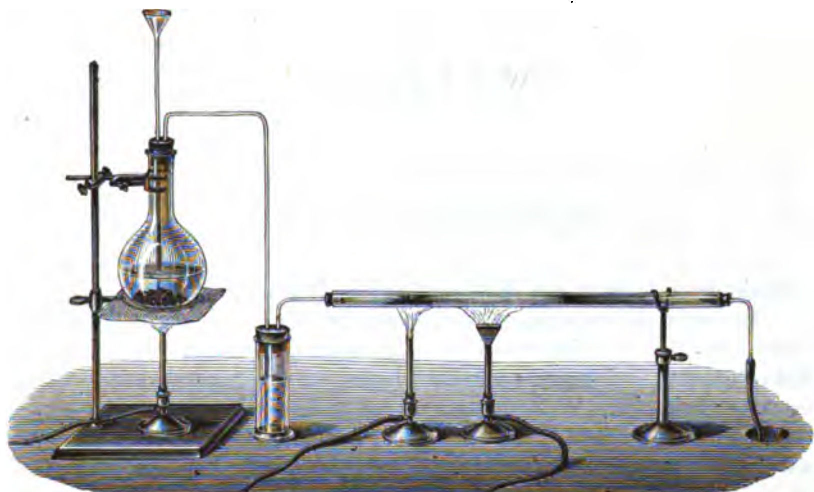
§. 5.

Molybdänpentachlorid, $MoCl_5$,

entsteht beim Erhitzen von Molybdän oder Molybdänglanz in Chlorgas. Zur Ausführung des Versuchs benutze man eine weite Verbrennungsröhre, Fig. 284, von 40 bis 50 cm Länge, bringe gepulverten Molybdänglanz in die Röhre nächst deren einem Ende, durch welches hierauf ein getrockneter Chlorstrom eingeleitet wird. Die am anderen Röhrenende austretenden Dämpfe sind durch eine etwas weite Röhre einer Absorptionsflasche oder dem Abzug zuzuleiten. Diejenige Stelle der Verbrennungsröhre, an welcher der Molybdänglanz liegt, wird nun nach gehörigem Anwärmen durch eine kräftige (rauschende) Gasflamme bis zum schwachen

Glühen erhitzt, während man durch eine blaue Schnittbrennerflamme die etwas weiter stromab gelegene Röhrenstrecke ebenfalls heiss erhält. Zunächst entwickeln sich weissliche Dämpfe von Chlorschwefel etc., dann

Fig. 284.



bildet sich Molybdänpentachlorid als ein dunkel braunrother Dampf, welcher vom Molybdänglanz ausgehend fast die ganze Röhre durchzieht. An den stromab gelegenen kälteren Stellen verdichtet sich der rothe Dampf zu jodähnlichen, schwarzglänzenden Blättchen.

§. 6.

Reactionen der löslichen Molybdate.

Salzsäure oder Salpetersäure fällen aus nicht zu verdünnten Lösungen zunächst Molybdänsäure, welche sich in einem Säureüberschuss wieder löst.

Schwefelwasserstoff bewirkt in angesäuerten Molybdatlösungen einen braunen Niederschlag von Molybdäntrisulfid, welcher in Schwefelammonium auflöslich ist.

Zink oder Zinn nebst etwas Salzsäure den Molybdatlösungen zugefügt, bewirkt nach kurzer Zeit — rascher beim Erwärmen — eine intensive Blaufärbung der Flüssigkeit, aus welcher sich später schwarzes Molybdänoxydul abscheidet.

Rhodankalium erzeugt in einer mit etwas Salzsäure versetzten Molybdatlösung nur schwache Gelbfärbung; fügt man hierauf einige

Zinkstückchen zu, so nimmt die Flüssigkeit alsbald eine schön carminrothe Farbe an.

Phosphorsäure entfärbt die Flüssigkeit nicht, wie dies bei verdünnter Eisenrhodanitlösung der Fall ist.

Wolfram.

§. 1.

Wolframbioxyd, WO_2,

entsteht beim Glühen von Wolframsäure in Wasserstoffgas.

In einer dünnwandigen Verbrennungsröhre wird etwas Wolframsäure-Anhydrid ausgebreitet, dann getrocknetes Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet und letztere mit der blauen Schnittbrennerflamme kräftig erhitzt. Das gelbe Wolframsäurepulver ändert seine Farbe alsbald in Grün, dann in schönes Blau um, wobei das blaue Oxyd, W_2O_5, gebildet wird. In stärkerer Hitze (schwacher Glühhitze) geht letzteres in Bioxyd über, welches eine braune Farbe besitzt. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten.

§. 2.

Wolframsäure, $WO(OH)_4$.

Das Anhydrid der Säure, WO_3, bildet sich, wenn Wolframsäure, $WO(OH)_4$, auf einem Metallblech in dünner Schicht zum Glühen erhitzt wird; die weisse Farbe geht dabei in Citrongelb über.

Wolframsäure scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung eines Wolframats nach einigen Augenblicken als flockiger, weisser Niederschlag aus, welcher in überschüssiger Salzsäure unlöslich ist. An der Luft getrocknet besitzt er die Zusammensetzung $WO(OH)_4$, beim Trocknen über Schwefelsäure geht er aber unter Wasseraustritt in $WO_2(OH)_2$ über.

Wird eine kochende Wolframatlösung in heisse concentrirte Salpetersäure gegossen, so scheidet sich die Säure, WO_4H_2, als gelber Niederschlag ab.

Wolframsäure-Anhydrid, leichter noch das gefällte Hydrat lösen sich in Ammoniak. Aus der Lösung krystallisirt beim Verdunsten heptawolframsaures Ammonium, $(NH_4)_6W_7O_{24} + 6$ aq.

Wird eine Wolframatlösung mit Salzsäure übersättigt, wobei sich Wolframsäure abscheidet, und man bringt dann einige Stücke Zink in

die Flüssigkeit, so wird diese nach wenigen Augenblicken, rascher beim Erwärmen schön dunkelblau gefärbt und es scheidet sich Wolframpentoxyd, (W_2O_5) (wolframsaures Wolframoxyd), als blauer Niederschlag ab.

§. 3.

Metawolframsäure, $W_4O_{11}(OH)_2$.

Bildungsweise.

Wolframsaures Ammonium verliert beim Erhitzen auf 250 bis 300° Ammoniak und metawolframsaures Ammonium bleibt zurück. Das Erhitzen des feingepulverten Wolframats kann im Rundkölbchen oder Reagenzrohr geschehen. Das entweichende Ammoniak ist durch rothes Lakmuspapier zu erkennen. Unter Umrollen des Gefässes erhitzt man so lange bis sein Inhalt eine bläuliche Farbe annimmt; dann kocht man den Rückstand mit Wasser und zeigt, dass Salzsäure in der erhaltenen, filtrirten Lösung keinen Niederschlag von Wolframsäure hervorruft. Die gebildete Metawolframsäure ist in Wasser löslich.

§. 4.

Reactionen der löslichen Wolframate.

Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure fällen aus Wolframatlösungen weisse Wolframsäure (Unterschied von Metawolframaten), welche in überschüssiger Säure unlöslich ist (Unterschied von Molybdänsäure).

Schwefelwasserstoff bewirkt in sauren Lösungen keinen Niederschlag.

Schwefelammonium verhält sich ebenso, beim Ansäuern mit Salzsäure färbt sich zunächst die Flüssigkeit grün, bei mehr Salzsäure fällt jedoch braunes Wolframtrisulfid nieder.

Zinnchlorür liefert einen hellgelben, bei Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure dunkelblau werdenden Niederschlag. Bei verdünnter Flüssigkeit ist Erwärmen nöthig.

Zink und Salzsäure oder Phosphorsäure bewirken Blaufärbung der Lösung; beim Erwärmen tritt die Reaction rascher ein. Wurde Salzsäure angewandt, so fällt zunächst weisse Wolframsäure aus, die sich allmälig unter Blaufärbung der Flüssigkeit löst. Bei Benutzung überschüssiger Phosphorsäure bleibt die Flüssigkeit klar und nimmt alsbald schon in der Kälte eine prächtig blaue Farbe an.

Zinn.

§. 1.

Abscheidung und Verhalten des Metalls.

1. Die Reduction des Zinnoxyds

durch Glühen im Wasserstoffstrom lässt sich analog dem Versuch S. 114, 2. in einer Kugelröhre oder dünnwandigen Verbrennungsröhre ausführen, bietet aber keine charakteristische Erscheinung. Es entweicht Wasserdampf, während das weisse Oxyd zunächst in schwarzbraunes Oxydul übergeht und schliesslich zu kleinen Metallkügelchen reducirt wird, die sich in die Glaswand einschmelzen.

2. Abscheidung des Metalls aus seinen Salzlösungen.

Zink schlägt aus Zinnchlorürlösung metallisches Zinn in Form von Krystallblättern und -nadeln nieder, welche einen sehr schönen Zinnbaum bilden, wenn das Zink in Form eines schmalen Blechstreifens in die Flüssigkeit eingetaucht wird. Das Wachsen der Vegetation geschieht bei nicht sehr verdünnten Lösungen ausserordentlich rasch.

Verzinnung auf nassem Wege. Wird blankes Kupfer- oder Messingblech etwa eine Viertelstunde lang mit Stanniol, Weinstein und Wasser bis zum Kochen des letzteren (im Kölbchen oder in der Schale) erhitzt, so findet schöne silberähnliche Verzinnung jener Metallbleche statt.

Folgende Verzinnungsmethode führt rascher zum Ziel.

Eine Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge wird zum Sieden erhitzt und ein blankes Kupferblech nebst etwas Stanniol zugefügt. Nach einigen Augenblicken wird das Kupfer verzinnt sein.

3. Verhalten des Zinns zu Säuren.

Verdünnte Salz- und Schwefelsäure greifen das Metall selbst beim Erhitzen nur wenig an, mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt es beim Erwärmen zu Metazinnsäure, in der Kälte findet jedoch allmälige Auflösung fast ohne Gasentwicklung statt und die Lösung enthält dann salpetersaures Zinnoxydul und salpetersaures Ammonium. Diese Reaction lässt sich folgendermaassen verfolgen.

Stanniol wird mit verdünnter Salpetersäure von circa 1·2 specif. Gew. in der Kälte digerirt. Nach zehn bis funfzehn Minuten wird das Metall grösstentheils gelöst sein. Den Gehalt der Lösung an Zinnoxydul be-

weise man durch vorsichtigen Zusatz von Natronlauge, welche weisses Zinnhydroxydul ausscheidet; dann ist ein Ueberschuss der Lauge zuzufügen (wodurch der Niederschlag sich löst) und die Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen. Dabei entwickelt sich reichlich Ammoniakgas, wie mit Hülfe rothen Lakmuspapiers nachzuweisen ist.

Concentrirte erhitzte Salzsäure löst Zinn (man verwende Stanniol) unter Wasserstoffgasentwickelung zu Chlorür; dass Lösung stattgefunden hat, kann durch Fällung mit überschüssigem Ammoniak constatirt werden.

Mässig concentrirte Salpetersäure oxydirt Zinn, z. B. Stanniol, mit grosser Heftigkeit zu Metazinnsäure, s. d.

Kochende concentrirte Schwefelsäure löst Zinn unter Entwickelung von Schwefligsäure-Anhydrid (manchmal auch von Schwefelwasserstoff) zu schwefelsaurem Zinnoxydul.

4. Zinn und Quecksilber.

Ueber Bildung von Zinnamalgam siehe S. 542.

Die Herstellung einer Spiegelbelegung lässt sich im Kleinen leicht ausführen. Ein Blatt reines, fettfreies und nicht zu dünnes Stanniol wird auf einer Glasplatte am besten mit Hülfe einer Bürste glatt gestrichen, dann bringt man einige Quecksilbertropfen auf das Stanniol und zerreibt das Quecksilber mit einem Tuchlappen, wobei das Stanniol eine prächtig glänzende Amalgamfläche erhält, auf welcher sich noch überflüssiges Quecksilber befinden soll. Nun wird die zu belegende, gut gereinigte Glasplatte, die etwas kleiner als das Stanniolblatt ist, auf letzteres gelegt und fest angedrückt; dabei fliesst das überschüssige Quecksilber aus und die aufgelegte Glasplatte erhält einen schönen spiegelnden Metallbeleg. Die als Unterlage benutzte Glasscheibe kann vorsichtig abgezogen werden. Die Belegung des erhaltenen Spiegels ist noch weich und leicht verletzbar, trocknet aber nach Verlauf einiger Tage fest an.

5. Leichtflüssige Legirungen.

Das bei 93·75° schmelzende sogenannte Rose'sche Metall besteht aus 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Blei und 2 Thln. Wismuth. Eine zur Herstellung von Clichés benutzte Legirung enthält 2 Thle. Zinn, 3 Thle. Blei und 5 Thle. Wismuth; sie schmilzt bei 91·6°. Das Abformen hat derart zu geschehen, dass man das Modell in die durch beginnendes Erstarren teigartig gewordene Legirung eindrückt. Die Wood'sche Legirung aus 4 Thln. Zinn, 8 Thln. Blei, 3 Thln. Cadmium und 16 Thln. Wismuth schmilzt schon zwischen 60 und 70° C.

§. 2.

Zinnoxydul, SnO.

1. Bildungsweise.

Wird Zinnchlorürlösung mit soviel Natronlauge vermischt, dass dieselbe nicht ausreicht um alles ausgeschiedene Zinnhydroxydul zu lösen, und man erhitzt dann zum Kochen, so geht das weisse Hydroxydul in schwarzes Zinnoxydul über. Sollte die Farbenänderung nicht eintreten, so sind noch einige Tropfen Natronlauge beizufügen.

2. Oxydation an der Luft.

Wird trocknes Zinnoxydul, auf einem Metallblech (z. B. Eisenblech) ausgebreitet, erhitzt und dann mit einem glühenden Holzspähnchen (Zündholz) berührt, so verglimmt das Zinnoxydul von der Berührungsstelle aus durch die ganze Masse zu Zinnoxyd, welches in der Hitze eine gelbe Farbe zeigt.

§. 3.

Zinnhydroxydul, $Sn(OH)_2$,

fällt aus Zinnoxydulsalzlösung, z. B. Zinnchlorürlösung bei Zusatz von Alkalilaugen, Ammoniak oder Alkalicarbonaten als weisser, flockiger Niederschlag aus. Derselbe ist löslich in überschüssiger Alkalilauge. Diese Lösung besitzt starkes Reductionsvermögen; sie scheidet z. B. aus Wismuthchloridlösung schwarzes Wismuthoxydul ab (s. d.).

§. 4.

Zinnchlorür, $SnCl_2$.

1. Darstellung.

Das wasserhaltige Zinnchlorür wird durch Auflösen von Zinn in kochender concentrirter Salzsäure dargestellt. Wird Stanniol verwendet, so giebt die Flüssigkeit schon nach wenigen Augenblicken Zinnreaction; Ammoniaküberschuss fällt z. B. weisses Zinnhydroxydul.

2. Verhalten des Zinnchlorürs.

Beim Verdünnen einer Zinnchlorürlösung mit vielem Wasser trübt sich dieselbe unter Abscheidung von Zinnoxychlorür, Sn(OH)Cl. War viel freie Säure zugegen, so findet diese Zersetzung nicht statt.

An der Luft oxydirt sich sowohl die Lösung von Zinnchlorür, als auch das feste Salz sehr rasch unter Abscheidung unlöslicher Oxychloride. Es trägt zur Conservirung einer Zinnchlorürlösung wesentlich bei, wenn man in dieselbe einige Zinnstückchen oder Stanniolstreifen legt und das Gefäss gut verschlossen hält.

Zinnchlorür wirkt auf viele Verbindungen als kräftiges Reductionsmittel. So entfärbt seine Lösung diejenige des Kaliumhypermanganats sofort; eine Lösung von Kaliumdichromat wird zu grüner Chromoxydlösung reducirt; aus Kupferchloridlösung scheidet Zinnchlorür weisses Kupferchlorür ab und Mennige wird beim Erwärmen mit Zinnchlorürlösung in weisses Chlorblei verwandelt. In der durch Vermischen von Eisenchlorid- und Ferridcyankaliumlösung erhaltenen braunen Flüssigkeit bewirkt Zinnchlorür sofortige Abscheidung von Berlinerblau.

§. 5.

Zinnjodür, SnJ_2,

entsteht beim Vermischen der mässig concentrirten, warmen Lösungen von Zinnchlorür und Jodkalium. Zuerst bleibt die entstehende, gelbe Flüssigkeit klar, einen Augenblick später entsteht eine starke gelbe Trübung, worauf plötzlich ein Niederschlag von prächtig goldglänzenden Krystallflittern erfolgt.

§. 6.

Zinnsulfür, SnS.

Bildung.

Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfide schlagen aus angesäuerten Zinnoxydullösungen wasserhaltiges, braunes Zinnsulfür nieder, welches von verdünnten Säuren nicht gelöst wird. Farbloses Schwefelammonium löst Zinnsulfür nicht; hellgelbes Schwefelammonium löst es nur theilweise, soweit der Schwefelgehalt des Ammoniumsulfids ausreichte, um Zinnsulfid zu bilden. Die filtrirte Flüssigkeit liefert bei Uebersättigung mit Salzsäure keinen braunen Sulfürniederschlag, sondern gelbes Zinnsulfid. Von dunkelgelbem (eventuell mit Schwefel digerirtem) Ammoniumsulfid wird Zinnsulfür sehr leicht, besonders beim Erwärmen, gelöst.

§. 7.

Reactionen der Zinnoxydulsalze[1]).

Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonate fällen weisses Zinnhydroxydul, leicht löslich in überschüssiger Alkalilauge.

Schwefelwasserstoff bewirkt in angesäuerten Zinnoxydullösungen einen braunen, in dunkelgelbem Schwefelammonium leicht löslichen Niederschlag von Zinnsulfür.

In überschüssiger Quecksilberchloridlösung erzeugt Zinnchlorür einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

Goldchlorid scheidet aus verdünnter zinnchloridhaltiger Zinnchlorürlösung (letzterer wird etwas Chlorwasser oder Salpetersäure zugesetzt) einen prächtig purpurrothen Niederschlag (Goldpurpur) aus; je nach der Verdünnung und dem Zinnchloridgehalt kann die Farbe des Niederschlags mehr oder weniger ins Braune gehen. In sehr verdünnten Lösungen wird durch Goldchlorid nur eine dunkelrothe bis braune Färbung verursacht.

Zink fällt aus Zinnoxydullösungen metallisches Zinn als moosartige Vegetation.

§. 8.

Zinnoxyd, SnO_2, und -hydroxyde.

Zinnoxyd (Zinnsäure-Anhydrid) entsteht durch Glühen einer der beiden Zinnsäuren. Es bildet ein in Säuren unlösliches, weisses Pulver, welches beim Erhitzen im Reagenzrohr dunkelgelb wird, beim Erkalten seine frühere Farbe wieder erhält.

1. Zinnhydroxyd (gewöhnliche Zinnsäure).

a. Bildung.

α. Wird Zinnchlorid- oder Pinksalzlösung (Zinnchlorid-Ammoniumchlorid) mit wenig Natronlauge vermischt, so scheidet sich gewöhnliche Zinnsäure als gallertartiger weisser Niederschlag aus. Derselbe ist löslich in überschüssiger Natronlauge, wobei Natriumstannat gebildet wird.

β. Wenn Zinnchlorid- oder Pinksalzlösung stark verdünnt und dann zum Kochen erhitzt wird, so findet Abscheidung von Zinnsäure als weisser Niederschlag statt.

γ. Zinnsaure Salze (z. B. zinnsaures Natrium) geben bei Zusatz von geringer Menge einer verdünnten Säure zu ihrer Lösung einen Niederschlag von Zinnsäure.

---

[1]) Mit Zinnchlorürlösung auszuführen.

b. Löslichkeit in Säuren und Alkalien.

Zinnsäure aus zinnsaurem Natrium durch eine verdünnte Säure, z. B. Salpetersäure, abgeschieden, löst sich im Ueberschuss dieser Säure leicht auf zu Zinnoxydsalz.

Durch Schmelzen von Zinnoxyd mit Aetzalkalien oder durch Kochen von Zinnsäure mit Alkalilaugen entstehen zinnsaure Salze (Stannate).

(Die heisse Lösung von zinnsaurem Natrium in überschüssiger Natronlauge überzieht blankes Kupferblech, welches in der Flüssigkeit mit etwas Zinn in Berührung ist, mit einer schön glänzenden Zinnschicht.)

2. Metazinnsäure, H_2SnO_3 [1]).

a. Bildungsweise.

Concentrirte Salpetersäure oxydirt Zinn (man verwende Stanniol) unter stürmischer Entwickelung rothbrauner Dämpfe zu Metazinnsäure, welche ein weisses, in Salpetersäure unlösliches Pulver darstellt.

Metazinnsäure bildet sich ferner durch Austrocknen von Zinnsäure in der Wärme und durch Kochen von Zinnchloridlösung mit überschüssiger Salpetersäure.

b. Verhalten zu Reagentien.

Wird das aus Zinn und concentrirter Salpetersäure erhaltene weisse Pulver nach einmaligem Auswaschen durch Decantation einige Augenblicke mit etwas concentrirter Salzsäure gekocht, die Säure dann abgegossen und dem Rückstand Wasser zugefügt, so entsteht eine klare Lösung von Metazinnchlorid. In derselben erzeugt eine genügende Menge Natronlauge einen weissen, voluminösen Niederschlag von metazinnsaurem Natrium, welcher von überschüssiger Lauge nicht gelöst wird. (Zinnsaure Salze geben mit überschüssiger Natronlauge eine klare Lösung.) Ebenso wie Natronlauge verhält sich auch Kaliumcarbonatlösung zu Metazinnsäure.

Eine wässerige Lösung von metazinnsaurem Kalium oder Natrium scheidet auf Zusatz von concentrirter Salzsäure Metazinnsäure aus, die von überschüssiger Salzsäure nicht gelöst wird. (Zinnsaures Natrium giebt einen in überschüssiger Salzsäure löslichen Niederschlag von Zinnsäure.)

Von Zinnsäure unterscheidet sich die Metazinnsäure noch weiter durch ihr Verhalten zu Zinnchlorür. Beim Uebergiessen von Metazinnsäure mit Zinnchlorürlösung färbt sich die Flüssigkeit und der Niederschlag gelb, welch letzterer aus metazinnsaurem Zinnoxydul besteht.

---

1) Bei 100° getrocknet. Die lufttrockne Verbindung ist H_4SnO_4.

§. 9.

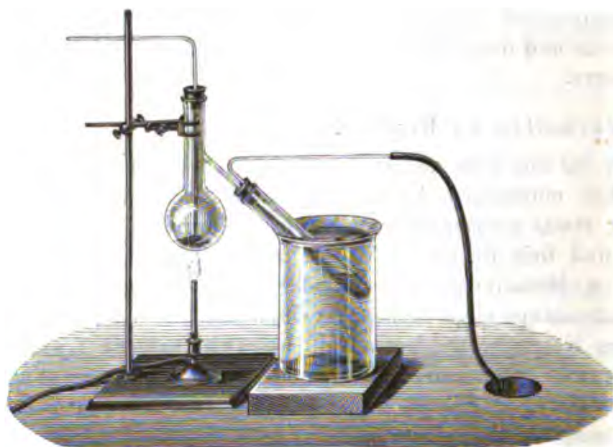
Zinnchlorid, $SnCl_4$.

1. Wasserfreies Zinnchlorid.

Bildungsweise. Stanniol entzündet sich in Chlorgas nicht, hält man aber eine Gasflamme über einen mit Chlor gefüllten Cylinder und taucht ein Bündel Stanniolblätter in die Flamme, so brennt das in feinen Tröpfchen in die Chloratmosphäre herabfallende Zinn mit heller, weisslicher Flamme.

Zur Gewinnung des Products eignet sich folgender Versuch. Getrocknetes Chlorgas wird durch eine Glasröhre bis dicht auf etwas geschmolzenes Zinn geleitet, welches sich in einem ganz kleinen, sogenannten Fractionirkölbchen befindet (Fig. 285). Die Seitenröhre des Letzteren führt die entstehenden Zinnchloriddämpfe einer abgekühlten Vorlage zu. Das überschüssige Gas ist in die Abzugsvorrichtung oder in ein Absorptionsgefäss (s. bei Chlor) zu leiten.

Fig. 285.



Das Erhitzen des Kölbchens hat mit Vorsicht durch eine kleine Gasflamme zu geschehen. Es entwickeln sich dichte, weisse Dämpfe und schliesslich entzündet sich das Zinn und verbrennt langsam mit gelblicher Flamme; ist dieser Punkt eingetreten, so ist das Erhitzen des Kölbchens nicht ferner nöthig. Vorsichtshalber könnte eine Porcellanschale untergestellt werden, um bei einem etwaigen Durchschmelzen des Kölbchens

das herabfallende flüssige Zinn aufzunehmen, doch ist es nicht nöthig die Hitze bis zum Erweichen des Glases zu steigern.

In wenigen Augenblicken schon ist in der Vorlage flüssiges Zinnchlorid wahrzunehmen.

Handelt es sich darum grössere Mengen des Productes zu gewinnen, so ersetzt man das Fractionirkölbchen durch eine kleine Retorte, welche etwas trocknen Quarzsand enthält. In Letzterem wird eine das Zinn aufnehmende Vertiefung hergestellt. Als Condensationsvorrichtung ist ein Liebig'scher Kühlapparat zu verwenden. Das Erhitzen der Retorte soll nicht bis zur Entzündung des geschmolzenen Zinns geschehen, weil dann — der Sandunterlage wegen — das Glas bis zum Erweichen erhitzt werden müsste.

2. Wasserhaltiges Zinnchlorid, $SnCl_4 + 3H_2O$.

Bildungsweisen.

a. Wasserfreies Chlorid raucht an feuchter Luft und zischt heftig beim Uebergiessen mit ganz wenig Wasser. Die heiss gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei von wasserhaltigem Chlorid; bei mehr Wasser findet völlige Auflösung statt.

b. Durch Erwärmen von Zinn (Stanniol) oder Zinnchlorür mit Königswasser, sowie beim Einleiten von Chlor in Zinnchlorürlösung (oder Zusatz von Chlorwasser) entstehen Lösungen von Zinnchlorid. Die stattgehabte Oxydation des Zinnchlorürs kann mittelst Schwefelwasserstoffwasser nachgewiesen werden.

3. Zinnchlorid-Chlorammonium, $SnCl_4(NH_4Cl)_2$ (Pinksalz), fällt als weisses Krystallpulver beim Vermischen concentrirter Lösungen von Zinnchlorid und Ammoniumchlorid nieder.

§. 10.

Zinnbromid, $SnBr_4$,

entsteht unter Glüherscheinung, wenn Stanniol oder Zinnfeile mit Brom zusammentrifft, welches sich in einem Rundkölbchen oder Reagenzrohr befindet. Werden alsdann einige Tropfen Wasser zugefügt, so erstarrt der Gefässinhalt zu weissen Krystallen.

§. 11.

Zinnjodid, SnJ_4.

Zinn (Stanniol oder Zinnfeile) vereinigt sich beim Erhitzen mit Jod unter lebhafter Reaction, besser wird aber das Jodid durch Digestion von Stanniol mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Bei Anwendung einer nicht zu kleinen Menge Stanniol wird die tiefrothe Flüssigkeit alsbald gelb; lässt man sie nun auf einem Uhrglas verdunsten (was durch Erwärmen auf einem Wasserbad zu beschleunigen ist), so hinterbleibt Zinntetrajodid in gelbrothen Krystallen.

§. 12.

Zinnsulfid, SnS_2.

1. Bildung auf trocknem Wege. (Musivgold.)

Die gewöhnlichen Methoden der Musivgoldbereitung eignen sich nicht zu Vorlesungsversuchen; dagegen liefert ein mit Zinnchloriddampf beladener Schwefelwasserstoffstrom beim Passiren einer schwachglühenden Glasröhre sofort goldgelbes Sulfid. Das durch eine Chlorcalciumröhre getrocknete Schwefelwasserstoffgas lässt man durch den verkorkten Tubulus einer kleinen, weithalsigen Retorte eintreten, in welcher sich etwas schwach zu erwärmendes, wasserfreies Zinnchlorid befindet. Der etwas weite Retortenhals wird durch einen kurzen Kautschukschlauch mit einer etwa 40 cm langen Verbrennungsröhre in Verbindung gesetzt, aus deren anderem Ende die entweichenden Gase und Dämpfe in die Abzugsöffnung des Experimentirtisches geleitet werden. Das Erhitzen der Röhre durch Bunsen'sche Lampen hat erst dann zu geschehen, wenn die Luft aus dem Apparat ausgetrieben ist. Das Zinnsulfid bildet einen theils braungelben, theils hellgelben Beschlag, welcher zum Theil aus metallglänzenden Blättchen besteht.

2. Bildung auf nassem Wege.

Schwefelwasserstoff fällt aus angesäuerten Zinnoxydlösungen gelbes Zinnsulfid, gemengt mit Zinnoxyd.

Die Lösung von (braunem) Zinnsulfür in Ammoniumpolysulfid scheidet bei Uebersättigung mit Salzsäure gelbes Zinnsulfid aus.

3. Verhalten zu Reagentien.

In Säuren ist das Musivgold fast unlöslich, nur Königswasser löst es allmälig.

Kochende Natronlauge löst es unter Zersetzung langsam zu zinnsaurem und sulfozinnsaurem Natrium. In der vom Ungelösten abfiltrirten, gelben Flüssigkeit bewirkt Salzsäure einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid.

Das gefällte Zinnsulfid löst sich leicht in Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfostannat, $(NH_4)_2SnS_3 + 7H_2O$; aus der Lösung scheidet Salzsäure gelbes Zinnhydrosulfid (Sulfozinnsäure), $SnS_2 . H_2S$ oder H_2SnS_3, aus.

§. 13.

Reactionen der Zinnoxydverbindungen.

Alkalilaugen, Ammoniak und Natriumcarbonat fällen weisse Niederschläge von Zinnsäure event. Metazinnsäure. Diese Niederschläge lösen sich in überschüssiger Natronlauge leicht auf.

Schwefelwasserstoff bewirkt in angesäuerten Zinnoxydsalzlösungen einen gelben Niederschlag von Zinnsulfid. Dasselbe ist leicht löslich in Ammoniumsulfid, sowie in erwärmter Natronlauge.

Zink schlägt aus salzsäurehaltigen Zinnoxydlösungen metallisches Zinn in Form moossartig zusammenhängender Krystallblättchen nieder.

Die Unterscheidungsmerkmale der Zinnsäure und Metazinnsäure resp. ihrer Verbindungen wurden oben erwähnt. (S. §. 8.)

Platin.

§. 1.

Abscheidung des Metalls aus seinen Verbindungen.

1. Durch hohe Temperatur.

Viele Platinverbindungen werden durch starkes Glühen zerlegt; die Reduction des Metalls geschieht indess bei Anwesenheit reducirender Stoffe, z. B. von Ammoniumsalzen, weit leichter.

So hinterlässt Platinchlorid-Ammoniumchlorid (Platinsalmiak) bei schwachem Glühen Platin als grauen Metallschwamm. (Eigenschaften des Platinschwamms s. u.) Das Erhitzen des Platinsalmiaks kann im Reagenzrohr vorgenommen werden. Es entweichen Salmiakdämpfe und das gelbe Pulver verwandelt sich in eine lockere, grau metallische Masse.

2. Abscheidung des Platins durch Metalle.

Zink (als Blech anzuwenden) scheidet aus angesäuerter Platinchloridlösung das Metall als schwarzgraues Pulver ab (manchmal überzieht sich auch die Gefässwand mit einem spiegelnden Platinüberzug).

Eisen verhält sich ebenso, die Glaswand wird stets nach kurzer Zeit mit einem Platinspiegel belegt.

Kupfer überzieht sich in Platinchloridlösung alsbald mit einem sich leicht ablösenden, grauen Platinüberzug.

Festhaftende Platinirung von Messing oder Kupfer wird durch Eintauchen der blank geputzten Metallbleche in eine aus 1 Thl. Platinsalmiak, 8 Thln. Salmiak und 32 bis 40 Thln. Wasser hergestellte siedende Lösung erreicht. Will man nur die Thatsache der Platinirung darthun, so brauchen die angegebenen Mengenverhältnisse nicht eingehalten zu werden; es genügt etwas Platinsalmiak mit verdünnter Salmiaklösung zu übergiessen und die Flüssigkeit zum Kochen zu erhitzen.

3. Zur galvanischen Platinirung

dient eine kochend heisse Lösung von Platinsalmiak, welche mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt ist. Ein blankes Kupferblech, welches mit dem negativen Pol (Zinkpol) einer Batterie (etwa 2 Bunsen'sche Elemente) verbunden ist, deren anderen Pol eine Platinplatte bildet, wird alsbald mit schön glänzendem Platinüberzug bedeckt.

Um eine platinreichere und darum ausgiebigere Lösung zu erhalten, empfiehlt R. Böttger den Platinsalmiak zunächst in kochender, etwas concentrirter Lösung von citronensaurem Natrium zu lösen und diese Flüssigkeit der Elektrolyse zu unterwerfen.

4. Abscheidung des Platins als Platinmohr.

a. In eine aus 15 cbcm Glycerin und 10 cbcm Kalilauge von 1·08 specif. Gew. hergestellte siedende Flüssigkeit werden 3 bis 5 cbcm Platinchloridlösung (1 : 10) in kleinen Portionen nach und nach eingegossen. Nach wenigen Augenblicken entsteht Braunfärbung der Flüssigkeit und Platinmohr scheidet sich ab, welcher indess anfangs — ehe er sich abgesetzt — nicht gut zu sehen ist. Hat sich der flockige, schwarze Niederschlag gesammelt, so giesse man die dunkle Flüssigkeit oben ab und füge Wasser zu, wodurch das Platinschwarz sichtbarer wird.

Stellt man zum Zwecke des Gebrauchs etwas grössere Mengen Platinmohr dar, so lässt man einige Minuten lang die Flüssigkeit kochen und wäscht das Platinschwarz nach dem Absetzen mit kochender Salzsäure und zuletzt mit siedendem Wasser aus. Gilt es nur das Entstehen desselben zu zeigen, so ist es nicht nöthig, obige Mengenverhältnisse genau einzuhalten. Verwendet man viel Kalilauge, so scheidet sich ein Theil des Platins manchmal als Metallspiegel an der Glaswand ab.

b. Ein anderes, ebenfalls sehr wirksames Platinschwarz lieferndes Verfahren, besteht im Erhitzen einer Mischung von Platinchloridlösung mit etwas Natronlauge und Traubenzuckerlösung. Auch hierbei färbt sich die Flüssigkeit dunkelbraun und es scheidet sich schwarzer Platinniederschlag ab.

§. 2.

Eigenschaften des Platins.

1. Die Schmelzbarkeit

des Platins kann mittelst des Knallgasgebläses (siehe S. 97) oder eines starken galvanischen Stroms gezeigt werden. Im letzteren Falle benutzt man einen kurzen und feinen Platindraht zur Stromschliessung.

2. Oxydationswirkungen,

welche das Platin in Folge der Verdichtung von Sauerstoff in seinen Poren ausübt.

a. Compactes Platin.

Die Davy'sche Glühlampe besteht in einem kleinen, mit einem Gemisch aus Aether und Alkohol gefüllten Lämpchen, Fig. 286, über dessen Docht eine eng gewundene Spirale von ganz dünnem Platindraht aufgehängt ist. Zunächst entzündet man die Lampe, wodurch die Spirale ins Glühen kommt; dann wird die Flamme mit einer Glasröhre ausgeblasen, ohne dass der abkühlende Luftstrom das Platin trifft. Letzteres kommt in dem nun fortwährend vom Docht aufsteigenden Aetherdampf dauernd von Neuem zum Glühen.

Fig. 286.

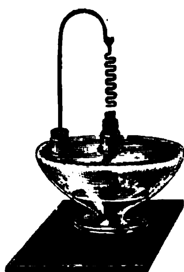


Fig. 287.



Leichter noch gelingt die langsame Oxydation des Aetherdampfes durch Vermittelung des Platins, wenn man die zum Glühen erhitzte Spirale aus sehr feinem Platindraht in ein Gefäss hängt, dessen Boden mit Aether bedeckt ist, Fig. 287.

Wenn die lebhaft erglühende Spirale zu tief herabgesenkt wird, so entzündet sich der Aetherdampf.

Wird ein dünnes, mit der Pincette gehaltenes Platinblech in der blauen, jedoch nicht rauschenden Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe zum Glühen erhitzt, und man löscht die Lampe durch momentanes Zu-

drücken des Gaszuführungsschlauchs aus, so erglüht das noch heisse Platinblech von Neuem und bewirkt abermalige Entzündung des Gasstroms, wenn das Platin der Brenneröffnung genähert wird; hält man es indess in geeigneter Höhe über dem Brenner, so fährt das Platin fort zu glühen ohne das Gas zu entflammen.

b. Platinirter Bimsstein (Bereitung desselben s. S. 94, 5) wirkt kräftiger wie compactes Platin; er bewirkt die Vereinigung von Sauerstoff- und Wasserstoffgas ohne Explosion in wenigen Minuten (s. S. 94, 5).

c. Platinschwamm (dessen Bereitung s. o.) erglüht in Gemengen jener beiden Gase und veranlasst hierdurch deren Entzündung resp. Explosion.

Der seiner pulverigen Beschaffenheit wegen schwer zu handhabende Platinschwamm lässt sich bei allen seinen Anwendungen vortheilhaft durch platinirten Asbest ersetzen, d. i. Asbest, welcher mit Platinschwamm durchdrungen ist. Zur Herstellung dieses Präparates tränkt man Asbest mit concentrirter Platinchloridlösung, giesst dann etwas starke Salmiaklösung auf und bewirkt durch gelindes Kneten eine allseitige Durchdringung des Asbests mit der Flüssigkeit.

Nach dem Abgiessen der event. vom Asbest nicht aufgesaugten Lösung wird jener in einem Porcellantiegel getrocknet und schwach geglüht. Die Asbestfasern zeigen dann in Folge des reducirten Platins eine graue Farbe und sind mit Platinschwammpartikeln durchsetzt.

Platinschwamm oder platinirter Asbest entzünden Wasserstoff- oder Knallgas, bewirken die Oxydation des Ammoniaks, die Vereinigung von Schwefligsäure-Anhydrid mit Sauerstoffgas u. s. f.

d. Platinschwarz (Darstellung s. o.) zeigt noch energischere Oxydationswirkungen wie Platinschwamm.

Wird eine nicht zu kleine Menge Platinschwarz auf etwas mit Alkohol befeuchtete Watte gestreut, so findet Entzündung des Alkohols statt.

Leuchtgas bewirkt Erglühen des Platinmohrs, die Entzündung des Gases erfordert aber die Vermittlung von etwas Schiessbaumwolle. Mit ganz wenig Platinschwarz bestreute Schiessbaumwolle lege man auf die Mündung einer Bunsen'schen Lampe und öffne den Gashahn. Sofort tritt Verpuffung der Schiessbaumwolle und Entzündung des Gasstroms ein.

§. 3.

Platinhydroxydul, $Pt(OH)_2$, und Platinchlorür, $PtCl_2$.

Ersteres entsteht, wenn Platinchlorür, $PtCl_2$, mit nicht zu viel Natronlauge schwach erwärmt wird; es bildet ein schwarzes Pulver.

Platinchlorür hinterbleibt, wenn Platinchlorid einige Zeit auf 300° erhitzt wird. Um die Bildung des Chlorürs zu zeigen, genügt es, etwas Platinchlorid in einem Reagenzrohr schwach zu erhitzen. Es entweicht

Chlorgas, durch das Bleichen eines blauen Lakmuspapierstreifens nachweisbar, und es hinterbleibt schmutzig grünes Platinchlorür, welches in Wasser unlöslich ist.

§. 4.

Platinhydroxyd, $Pt(OH)_4$.

Platinchloridlösung giebt mit überschüssiger Natronlauge keinen Niederschlag, da lösliches Platinoxyd-Natron gebildet wird; fügt man hierauf Essigsäure bis zu saurer Reaction bei und erhitzt, so scheidet sich Platinhydroxyd als brauner flockiger Niederschlag aus.

§. 5.

Platinchlorid, $PtCl_4$,

entsteht beim Auflösen von Platin in Königswasser. Die aus der Lösung krystallisirende Substanz ist Chlorplatinwasserstoffsäure, H_2PtCl_6, welche beim Erhitzen unter Salzsäureverlust in Platinchlorid übergeht. Bei höherer Temperatur zersetzt sich letzteres unter Austritt von Chlor; zunächst hinterbleibt Platinchlorür (s. d.), später metallisches Platin.

Chloroplatinate (Salze der Chlorplatinwasserstoffsäure) entstehen beim Vermischen von Platinchloridlösung mit den Lösungen der betreffenden Metallchloride.

Kalium- und Ammoniumchloroplatinate (Kalium- resp. Ammoniumplatinchlorid) bilden krystallinische gelbe Niederschläge; sie entstehen nicht nur beim Vermischen von Platinchloridlösung mit Kalium- oder Ammoniumchlorid, sondern auch andere Salze des Kaliums und Ammoniums liefern dieselben Niederschläge.

§. 6.

Platinbasen.

Von der grossen Classe dieser Verbindungen möge nur das Magnus'sche grüne Doppelsalz Diammonium-Platindiammoniumchlorid mit Platinchlorür, $(NH_4)_2PtH_4N_2Cl_2 + PtCl_2$, erwähnt sein. Es entsteht, wenn die Lösung von Platinchlorür in verdünnter Salzsäure mit nicht zuviel Ammoniak vermischt wird, wobei sich das Doppelsalz als grüner Niederschlag abscheidet.

§. 7.

Reactionen der Platinsalze[1]).

Schwefelwasserstoff (-wasser) scheidet aus Platinlösung beim Erhitzen schwarzbraunes Platinsulfid, welches in Säuren unlöslich ist und von Ammoniumsulfid nur sehr schwierig gelöst wird.

Chlorkalium- oder Chlorammoniumlösungen fällen aus Platinlösung die betreffenden Chloroplatinate als gelbe, rasch sich absetzende Niederschläge.

Jodkalium in geringer Menge zu Platinchloridlösung gefügt, färbt diese dunkelroth; beim Erhitzen scheidet sich schwarzes Platinjodid ab.

Palladium.

§. 1.

Eigenschaften des Metalls.

1. Verhalten zu Sauerstoff[2]).

Beim Erhitzen an der Luft oxydirt sich das Palladium oberflächlich. Ein blankes Palladiumblech färbt sich beim schwachen Erhitzen am äusseren Mantel einer Gasflamme dunkelblaugrau, bei stärkerer Hitze wird es in Folge des Zerfallens der Oxydverbindung wieder metallisch. (Um die reine Metalloberfläche zu conserviren, ist das stark erhitzte Blech rasch in Wasser zu tauchen.)

2. Absorptionsfähigkeit des Palladiums für Wasserstoff.

Wird der Strom einer schwachen galvanischen Batterie (1 bis 2 Bunsen'sche Elemente) durch Wasser geleitet, welches mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert ist, und es dient als positiver Pol (Kohlenpol)

---

[1]) Mit Platinchloridlösung auszuführen. — [2]) Die neuerdings von Coquillion bekannt gemachte Beobachtung, dass glühender Palladiumdraht in Knallgas gebracht die Gase ohne Explosion zur Vereinigung bringe, könnte als Vorlesungsversuch demonstrirt werden. Als ich jedoch einen Palladiumdraht, welcher durch die angewandte schwache Batterie in der Luft nicht bis zum Glühen gebracht werden konnte, in ein Gefäss mit reinem Knallgas brachte und dann den Strom schloss, trat heftiges Erglühen des Palladiums ein und es erfolgte eine das Gefäss zertrümmernde Explosion. Bei Anwendung von Knallgasmischungen, welche durch Stickstoff z. B. stark verdünnt sind, dürfte wohl ein besseres Resultat zu erzielen sein.

eine Platinplatte, als negativer Pol (Zinkpol) aber eine nicht zu kle… man ihr diumplatte, so zeigt sich im ersten Augenblick nur an der Platinplatt… enden Gasentwickelung; bald aber — nachdem das Palladium zum Theil …ird. Wasserstoff gesättigt ist — tritt auch am Palladiumblech Gasentwickelung ein. Vertauscht man nun die Poldrähte, so beginnt am Platin sofort die Wasserstoffentwickelung, während an der Palladiumplatte erst dann Sauerstoffgas frei wird, wenn das im Palladium enthaltene Wasserstoffgas oxydirt ist.

Die Aufnahme von Wasserstoff wird sehr gefördert durch Ueberziehung der Palladiumplatte mit Palladiumschwarz. Letztere Operation besteht darin, eine Palladiumchlorürlösung der Elektrolyse zu unterwerfen und dabei die zu überziehende Palladiumplatte als negativen Pol (Zinkpol) zu benutzen; der andere Pol sollte ebenfalls durch Palladium gebildet sein. Als Batterie genügen zwei Bunsen'sche Elemente. Die negative Polplatte überzieht sich auf beiden Seiten mit ziemlich festhaftendem Palladiumschwarz.

Wird eine so präparirte Platte als negativer Pol bei der Zersetzung (mit Schwefelsäure) angesäuerten Wassers durch eine aus etwa vier Bunsen'schen Elementen bestehende Batterie verwendet, so ist nach etwa einer Stunde das Palladium mit Wasserstoff übersättigt. Man nimmt die Platte aus dem Zersetzungsgefäss, spült sie rasch mit Wasser ab und taucht sie in Aether oder absoluten Alkohol. Alsbald tritt stürmische Gasentwickelung ein, die aber bald aufhört. In den genannten Flüssigkeiten, ebenso auch in ausgekochtem (luftfreiem) Wasser hält sich das Wasserstoffpalladium nunmehr unverändert monatelang.

Wird eine in der beschriebenen Weise präparirte Platte aus der Conservirungsflüssigkeit herausgenommen, rasch mit dünnem, weichem Filtrirpapier auf beiden Seiten getrocknet, mit der Pincette gefasst und dann fest mit etwas Schiessbaumwolle umwickelt, so wird durch die plötzlich eintretende und sich bis zum Glühen steigernde Selbsterhitzung des Wasserstoffpalladiums die Schiessbaumwolle entzündet, und der aus dem Metall austretende Wasserstoff fährt noch einige Secunden fort mit bläulicher Flamme die Platte zu umspülen. Letzteres ist indess nur aus der Nähe zu beobachten.

Es dürfte gerathen sein, mehrere präparirte Palladiumplatten zur Reserve bereit zu halten.

Die Zersetzung des Wasserstoffpalladiums beim Erhitzen, sowie die Absorption des abgegebenen Wasserstoffs durch das Palladium bei eintretender Abkühlung kann unter Zuhülfenahme von Palladiumschwamm in folgender von Wöhler angegebenen Weise gezeigt werden, s. Fig. 288 (a. f. S.).

Zunächst ist die zur Aufnahme des Palladiums bestimmte, kleine U-Röhre *a* aus einer etwa 1 bis 1·5 cm weiten Glasröhre herzustellen. Die Biegung erzielt man gut beim Erhitzen der Röhre über der blauen Schnittbrennerflamme, Fig. 278, S. 534; das eine Röhrenende wird durch

…, dass derselbe Kautschukschlauch, welcher auf die …führende sehr enge Gasleitungsröhre *b* geschoben …öhrende der U-Röhre luftdicht passt. Letztere soll … sein. Ist der Palladiumschwamm eingefüllt, so …r der Vorlesung in das zum Kochen zu erhitzende …ale gesetzt und an der weiteren Oeffnung in Ver…it einem getrocknetes Wasserstoffgas liefernden, con…der Gasometer). Die andere, engere Oeffnung der U-Röhre bleibt zunächst noch frei. Während sich das Wasser in der

Fig. 288.



Schale im Kochen befindet, lässt man etwa eine halbe Stunde lang Wasserstoffgas in mässigem Strom die Röhre passiren. Das verdampfte Wasser in der Schale ist von Zeit zu Zeit durch heisses Wasser zu ersetzen (bei Eingiessen von kaltem Wasser könnte die U-Röhre springen). Nach Verlauf der angegebenen Zeit entfernt man die Schale und lässt die U-Röhre erkalten, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen. Andererseits wird — ebenfalls vor der Vorlesung — eine sehr enge Gasauffangröhre so gebogen, dass der aufsteigende Theil etwas länger ist als die zur Aufnahme des Gases bestimmte, mindestens 100 cbcm fassende, oben zugeschmolzene Röhre *c*, welche mit einer Graduirung versehen sein dürfte. Der mit Wasser gefüllte Cylinder wird zweckmässig in eine Wanne gestellt, da das Wasser späterhin leicht zum Ueberlaufen kommt, wenn man seine Quantität durch Vorversuche nicht gehörig regulirt hat. Um die Röhre *c* mit Wasser zu füllen, saugt man vorsichtig an der engen Röhre *b* bis das Wasser zur Kuppe der Röhre *c* gestiegen ist; dann wird der Kautschukschlauch zugedrückt und durch den Quetschhahn fest geschlossen.

Ist die das Palladium enthaltende Röhre erkaltet, so schiebt man ihr verjüngtes Ende in den auf der engen Gasleitungsröhre *b* sitzenden Schlauch, wodurch der Wasserstoffstrom am Austreten verhindert wird. Hierauf ist auch der Hahn *d* zu schliessen. So vorgerichtet und mit Wasserstoff gefüllt kann der Apparat zum Gebrauche aufbewahrt werden.

Zur Ausführung des Versuchs ist der Hahn bei *b* zu öffnen und das Palladium durch vorsichtiges Nähern einer Gasflamme zu erwärmen. Alsbald entwickelt sich Wasserstoffgas mit solcher Heftigkeit, dass in wenigen Augenblicken der graduirte Cylinder zum grossen Theil damit gefüllt ist. Ist das angewandte Messrohr zu klein gewählt, um alles Gas fassen zu können, so hüte man sich so stark zu erhitzen, dass Wasserstoffgas unten aus der Messröhre entweicht.

Wird die Lampe entfernt, so absorbirt das Palladium, wenn es sich bis zu einem gewissen Grad abgekühlt hat, wiederum das Wasserstoffgas, dessen Volumen in der graduirten Röhre sich rasch vermindert, bis diese schliesslich wieder ganz mit Wasser gefüllt ist. (Sind aus der graduirten Röhre Gasblasen ausgetreten, so steigt das Wasser bis in die U-Röhre *a* zurück.)

Der Versuch kann durch erneutes Erhitzen und Abkühlen des Palladiums beliebig oft wiederholt werden. Der einzige Einwand, welcher die Beweiskraft des Versuchs beeinträchtigen könnte, ist der Umstand, dass das in der U-Röhre befindliche Wasserstoffgas durch die Wärme ausgedehnt wird und daher ebenfalls eine Gasansammlung in der graduirten Röhre verursacht. Indess ist diese Wirkung im Verhältniss zu der grossen Menge des aus dem Wasserstoffpalladium austretenden Gases ganz minimal, wie leicht dargethan wird, indem man nach Beendigung des Versuchs den Palladiumschwamm aus der U-Röhre entfernt, diese wieder an ihre Stelle bringt und erhitzt; es wird kaum 1 cbcm Gas in das graduirte Rohr gelangen.

Die reducirende Wirkung des Wasserstoffpalladiums ist leicht am Ferridcyankalium zu beobachten. Wird eine Palladiumplatte (eine mit Palladiumschwarz überzogene Platte ist besonders gut zu verwenden) nur einige Minuten als negativer Pol bei der Wasserzersetzung benutzt und man taucht die rasch abgespülte Platte in wenig frisch bereitete Ferridcyankaliumlösung, welche man durch Schütteln mit der Metallfläche in Berührung bringt, so ist nach wenigen Augenblicken bereits soviel Ferrocyankalium gebildet worden, dass bei Zusatz von Eisenchlorid und Wasser eine blaue Flüssigkeit entsteht, aus welcher sich bald Berlinerblau absetzt. Taucht man die mit Wasserstoff beladene Palladiumplatte in die durch Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid und Verdünnung mit viel Wasser zu erhaltende hellbraune Flüssigkeit, so tritt sofort Umwandlung der Farbe in Grünblau ein. Die Wirkung des Palladiumblechs ist nach der eingetretenen Reaction noch nicht erschöpft, so dass man die Reduction mehrmals mit derselben Platte (die zuvor abzuspülen ist) ausführen kann.

Zersetzung von Kohlenwasserstoffgas durch Palladium. In einer Weingeistflamme oder der blauen Flamme einer Bunsen'schen Lampe kurze Zeit zum Glühen erhitzt, bedeckt sich ein Palladiumblech mit einem schwarzen, kohligen Ueberzug, welcher aus Kohle und aufgelockertem Palladium besteht. Wird das Glühen längere Zeit fortgesetzt, so erhöht sich jener Ueberzug zu blumenkohlartigen Massen, und das Metall wird brüchig.

§. 2.

Palladiumoxydul, PdO,

entsteht bei vorsichtigem Erhitzen von salpetersaurem Palladiumoxydul bis keine Dämpfe mehr entweichen. Das als schwarzes Pulver hinterbleibende Oxydul wird äusserst leicht durch Wasserstoff reducirt.

Wird Palladiumoxydul in eine Kugelröhre gebracht und plötzlich luftfreier[1]) Wasserstoff eingeleitet, so erglüht das Oxydul von selbst oder bei ganz gelinder Erwärmung aufs Lebhafteste und geht in schwammiges Palladium über.

§. 3.

Reactionen der löslichen Palladiumoxydulsalze.

Natronlauge fällt aus Palladiumchlorürlösung zunächst basisches Salz als braunen Niederschlag, der sich in überschüssiger Lauge wieder löst; beim Erhitzen der Flüssigkeit scheidet sich alsdann braunes Palladiumhydroxydul aus.

Ammoniak bewirkt in Palladiumchlorürlösung einen fleischrothen Niederschlag von Palladiumchlorür-Ammoniak.

Schwefelwasserstoff (-wasser) fällt aus sauren Lösungen dunkelbraunes Palladiumsulfür, welches weder von Säuren noch von Ammoniumsulfid gelöst wird.

Quecksilbercyanidlösung giebt mit neutraler Palladiumchlorürlösung einen gelblichweissen, gallertartigen Niederschlag, welcher sich auf Zusatz überschüssigen Ammoniaks leicht löst.

Jodkaliumlösung fällt schwarzes Palladiumjodür, löslich in überschüssigem Jodkalium zu einer bräunlich rothen Flüssigkeit.

Zinnchlorür erzeugt in neutraler Palladiumchlorürlösung (event. beim Erwärmen) einen dunkelbraunen Niederschlag; in angesäuerter Palladiumlösung entsteht durch Zinnchlorür eine im ersten Augenblick

---

[1]) Enthält das Gas noch Luft, so kann Explosion eintreten.

rothe, dann bläuliche und schliesslich schön grüne Färbung der Flüssigkeit; beim Verdünnen mit Wasser geht die Farbe in Roth über.

Wismuth.

§. 1.

Eigenschaften des Metalls.

1. Krystallisirbarkeit.

Um schöne Wismuthkrystalle zu erhalten, ist vor Allem reines Metall nöthig. Das käufliche Wismuth wird mit $^1/_{20}$ seines Gewichts an Salpeter im Porcellantiegel etwa eine halbe Stunde lang unter öfterem Umrühren mit einem Eisen- oder Thonstäbchen flüssig erhalten. Dann giesst man das Metall unter der durch den Rührstab zurückgehaltenen Schlacke hervor in eine kleine Holzbüchse mit nicht zu dünnen Wänden.

Sobald man annehmen kann, dass der grössere Theil des Metalls erstarrt sein wird, durchstösst man die obere Decke desselben und lässt das noch im Innern befindliche, flüssige Wismuth rasch ausfliessen.

Nach dem Erkalten durchsägt man die Büchse sammt Metalldruse. Das Innere der Höhlung ist mit schön ausgebildeten, glänzenden, würfelähnlichen Rhomboëdern besetzt.

Um die Krystallisation in grösserem Maassstab auszuführen, lässt man das im Thontiegel geschmolzene Metall in diesem selbst etwas erkalten, durchstösst die obere Decke mit einem glühenden Eisenstab und lässt das noch flüssige Metall ausfliessen. Der Tiegel wird nach dem Erkalten vorsichtig zerschlagen und die vordere Metalldecke abgelöst.

2. Ueber leichtflüssige Wismuthlegirungen siehe bei Zinn.

§. 2.

Wismuthoxydul, BiO.

Bildung.

Wismuthchloridlösung scheidet auf Zusatz von Zinnoxydul-Natronlösung sofort schwarzes Wismuthoxydul aus. Derselbe Niederschlag bildet sich, wenn die gemischten Lösungen von Wismuthchlorid und Zinnchlorür in Natronlauge gegossen werden.

§. 3.

Wismuthoxyd und -hydroxyd, Bi_2O_3 und $BiO(OH)$.

1. Bildung des Oxyds.

Basisches Wismuthnitrat entlässt beim Erhitzen (im trocknen Reagenzrohr oder auf einem Metallblech) rothgelbe Dämpfe und es hinterbleibt Wismuthoxyd als braunes Pulver, welches beim Erkalten gelb wird.

Beim Erhitzen ändert das Oxyd stets seine Farbe aus Gelb in Braun und schmilzt bei genügend hoher Temperatur.

2. Wismuthhydroxyd

fällt als weisser, flockiger Niederschlag aus, wenn die Lösung von Wismuthnitrat in salpetersäurehaltigem Wasser mit Ammoniak oder Natronlauge versetzt wird. Der Niederschlag ist unlöslich in überschüssiger Natronlauge.

§. 4.

Wismuthtrichlorid und -oxychlorid, $BiCl_3$ und $BiOCl$.

1. Bildung des wasserfreien Chlorids.

Fein gepulvertes Wismuth entzündet sich mitunter beim Einstreuen in Chlorgas.

Die Bildung und Gewinnung des wasserfreien Chlorids lässt sich mit der Vorrichtung Fig. 273, S. 505, zeigen. Grob gepulvertes Wismuth wird in der Kugelröhre erhitzt und getrocknetes Chlorgas über das Metall geleitet. Es entwickeln sich dichte Dämpfe, welche sich theils in dem stromab gelegenen Röhrenarm, theils in der Vorlage zu einem weissen Sublimat verdichten. Das überschüssige Chlor sammt den etwa nicht condensirten Dämpfen ist in die Abzugsvorrichtung oder eine Absorptionsflasche zu leiten. Statt der Kugelröhre könnte man auch eine kleine etwas weithalsige Retorte verwenden, durch deren Tubulus das Chlor einzuführen wäre.

2. Wasserhaltiges Wismuthchlorid

wird beim Auflösen von Wismuthpulver in Königswasser erhalten.

3. Wismuthoxychlorid, $BiOCl$,

scheidet sich als weisser Niederschlag ab, wenn eine Lösung von Wismuthtrichlorid in möglichst wenig salzsäurehaltigem Wasser mit viel Wasser vermischt wird.

§. 5.

Salpetersaures Wismuth.

(what for?

Das normale Salz, $Bi(NO_3)_3 + 5\,aq.$, entsteht beim Auflösen von Wismuth in Salpetersäure. Ist Letztere verdünnt, so muss sie erwärmt werden.

Wird die Lösung des Wismuthnitrats in salpetersäurehaltigem Wasser mit viel Wasser vermischt, so scheidet sich ein basisches Nitrat, $Bi(OH)_2NO_3$ (sogenanntes Wismuthweiss), in Form eines weissen, aus seideglänzenden Kryställchen bestehenden Niederschlags aus. Enthält die Wismuthlösung sehr viel freie Säure, so findet die Fällung des basischen Salzes nur schwierig erst bei grossem Wasserzusatz und nach einiger Zeit statt. Salpetersäure löst den Niederschlag.

§. 6.

Wismuthsäure-Anhydrid, Bi_2O_5.

Bildungsweise.

Eine Lösung von Wismuthchlorid oder -nitrat wird durch Natron- oder Kalilauge gefällt und der Niederschlag von Wismuthhydroxyd durch Decantation etwas ausgewaschen. Dann übergiesst man ihn mit concentrirter Kalilauge und leitet Chlorgas in die Flüssigkeit.

Der weisse Niederschlag geht alsbald in braunrothes Wismuthsäure-Anhydrid über, welches nachträglich durch Behandlung mit Salpetersäure zu reinigen wäre.

§. 7.

Reactionen der Wismuthsalze[1]).

Viel Wasser scheidet basische Salze als weisse Niederschläge aus, die in Salz- oder Salpetersäure löslich sind.

Alkalilaugen und Ammoniak fällen weisses Wismuthhydroxyd, welches in überschüssiger Lauge nicht löslich ist.

Natrium- oder Ammoniumcarbonat bewirken Ausfällung von weissem basischem Wismuthcarbonat.

Zinnoxydul-Natron fällt grauschwarzes Wismuthoxydul.

---

[1]) Mit Lösungen von Wismuthnitrat oder -chlorid in angesäuertem Wasser auszuführen.

Schwefelwasserstoff schlägt aus sauren Lösungen braunschwarzes Wismuthsulfid nieder, welches in Ammoniumsulfid unlöslich ist.

Kaliumchromat oder -bichromat fällt gelbes Wismuthchromat; dasselbe ist leicht löslich in Salpetersäure, aber unlöslich in überschüssiger erwärmter Natronlauge (Unterschied von Bleichromat).

Gold.

§. 1.

Abscheidung des Metalls.

Viele Verbindungen des Goldes zerfallen **bei höherer Temperatur** unter Hinterlassung metallischen Goldes, so die Oxyde, Chloride etc.

Aus seinen **Lösungen** wird das Gold durch die meisten Metalle, z. B. Zink, Eisen etc., als **schwarzes** oder **braunes Pulver** abgeschieden. In demselben Zustand wird das Gold durch **Eisenvitriollösung** gefällt.

In Form eines **rothgelben** Metallpulvers scheidet sich das Gold aus, wenn die Chloridlösung mit **Antimontrichlorid-** oder **Kaliumnitritlösung** vermischt oder mit **Amylalkohol** gekocht wird. (Bei Anwendung verdünnter Lösungen besteht der durch Antimontrichlorid im Verlauf mehrerer Tage erzeugte Niederschlag aus kleinen prächtig metallglänzenden Goldkryställchen.) Im durchfallenden Licht erscheinen die Flüssigkeiten, in welchen das Goldpulver suspendirt ist, grünblau oder blauviolett.

Feuervergoldung. Zur Feuervergoldung dient ein Goldamalgam (2 Thle. Gold auf 1 Thl. Quecksilber), welches durch Eintauchen eines Goldblechs in erhitztes Quecksilber leicht zu erhalten ist. Wird solches Amalgam auf ein blankes Messingblech gestrichen und dieses bis zur völligen Verdampfung des Quecksilbers erhitzt, so hinterbleibt das Gold einen Ueberzug bildend.

Galvanische Vergoldung. Der Elektrolyse wird eine Lösung von 1 Thl. Goldchlorid und 10 Thln. Cyankalium in 100 Thln. Wasser unterworfen. Das einzuhaltende Verfahren ist dasselbe, welches bei Versilberung angegeben wurde.

§. 2.

Goldoxyd, Au_2O_3.

Bildung.

Wird Goldchloridlösung mit nicht überschüssiger Lösung von Natriumcarbonat erhitzt, so scheidet sich Goldoxyd als brauner Niederschlag ab.

§. 3.

Goldchlorid, $AuCl_3$.

Aus der beim Auflösen von Gold in Königswasser erhaltenen gelben Lösung krystallisirt Wasserstoffgoldchlorid, $HCl . AuCl_3$, welches bei gelindem Erhitzen in röthlich gelbes Goldchlorid übergeht. Wird letzteres in einem Reagenzrohr stärker erhitzt, so entwickelt sich Chlorgas, kenntlich an der Bleichung blauen Lakmuspapiers.

Die Anwendung des Goldchlorids zur Vergoldung s. o.

Goldchlorid und Ammoniak. Wird etwas concentrirte Goldchloridlösung mit wenig überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt, so scheidet sich Knallgold als braungelber Niederschlag ab.

Goldchlorid und Jodkalium. Goldchlorid giebt mit Jodkaliumlösung einen aus gelbem Goldjodür und freiem Jod gemischten braunen Niederschlag, während bei überschüssigem Jodkalium auch die Flüssigkeit etwas Jod gelöst enthält und daher bräunlich gefärbt ist. Fügt man etwas Aether zu und schüttelt, so nimmt letzterer das Jod auf und der Niederschlag zeigt die gelbe Farbe des Goldjodürs.

Goldchlorid und Zinnchlorür. Wird verdünnte Goldchloridlösung mit zinnchloridhaltigem Zinnchlorür versetzt, so fällt sogenannter Goldpurpur je nach den Mengen- und Verdünnungsverhältnissen als purpurrothes, blauviolettes oder rothbraunes Pulver nieder. Am besten fügt man zur Goldlösung zunächst etwas Zinnchlorid und dann tropfenweise soviel Zinnchlorürlösung bis die gewünschte Färbung erreicht ist.

§. 4.

Reactionen der Goldsalze[1]).

Alkalilaugen im Ueberschuss zugefügt, bewirken in Goldchloridlösung keine Fällung; wird hierauf etwas Gerbsäurelösung zugesetzt und

---

[1]) Mit Goldchloridlösung auszuführen.

erwärmt, so tritt Rothfärbung der Flüssigkeit und Abscheidung eines schwarzen Niederschlags von metallischem Gold ein.

Schwefelwasserstoff fällt aus saurer Goldlösung schwarzes Goldsulfid, welches in stark gelbem Schwefelammonium löslich ist; noch leichter wird es von Natrium- oder Kaliumpolysulfid gelöst.

Eisenvitriollösung scheidet aus Goldlösung alles Gold als feinen, braunen Niederschlag ab. Bei durchfallendem Licht erscheint die Flüssigkeit in Folge des in ihr suspendirten Niederschlags dunkelblau.

Salpetrigsaures Kalium fällt aus Goldchloridlösung sofort das Gold als schön metallglänzendes gelbes Pulver. Im durchfallenden Licht erscheint die Flüssigkeit blau.

Zinnchlorür, welchem Zinnchlorid beigemischt ist, bewirkt Ausfällung vom sogenannten Goldpurpur, dessen Farbe zwischen purpur und braun variirt; in sehr verdünnter Goldlösung entsteht nur eine entsprechende Färbung der Flüssigkeit.

ALPHABETISCHES INHALTSVERZEICHNISS.

Die Verbindungen der Metalle sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Berichtigungen.

Seite 240, 3. Zeile v. o.: „Jodwasserstoff" statt „Bromwasserstoff".
„ 251, 5. Zeile v. o. hat: „beim Kochen mit der Lösung der kohlensauren Alkalien und" wegzufallen.
„ 291, l. 2. Zeile: „Eisenchlorid" statt „Eisenchlorür".
„ 306, §. 11: „$S_2 Cl_2$" statt SCl.
„ 314, 17. Zeile v. u.: „unterchlorigsaurem" statt „unterschwefligsaurem".
„ 326, b, 2. Zeile: „Salpeter- und Salzsäure" statt „Salpeter und Salzsäure".
„ 413, 2. Absatz: „Hierauf wird die dritte Tubulatur der Flasche geöffnet und dann der Gashahn zugedreht" statt: „Hierauf wird der Gashahn zugedreht und die dritte Tubulatur der Flasche geöffnet."
„ 500, 6. Zeile v. o. ist hinter „verdünnten" einzuschalten: „Lösungen".

